Verre d'oxydes La₂O₃-B₂O₃-GeO₂: des propriétés optiques au comportement sous haute pression

Camille Coussa-Simon

Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux Luminescents

12 septembre 2008



◆□▶ ◆□▶ ▲□▶ ▲□▶ ■ ののの

Introduction



Fibres Optiques



Introduction

Quelques propriétés des verres d'oxydes :

- transparents dans le visible
- de compositions variables
- faible coût de fabrication et mise en forme facile
- homogènes à l'échelle de la longueur d'onde visible

◆□▶ ◆□▶ ▲□▶ ▲□▶ □ のQ@

Introduction

Quelques propriétés des verres d'oxydes :

- transparents dans le visible
- de compositions variables
- faible coût de fabrication et mise en forme facile
- homogènes à l'échelle de la longueur d'onde visible

◆□▶ ◆□▶ ▲□▶ ▲□▶ ■ ののの

Le verre est idéal pour l'optique

L'optique intégrée utilise les propriétés non linéaires des matériaux.

Exemple d'un modulateur électro-optique :



V= tension de commande

Le verre est un matériau isotrope :

Doublage de fréquence interdit

Recherche de nouveaux matériaux

Le cristal LaBGeO₅ possède des propriétés non linéaires, liées aux fragments de chaînes de sa structure.

Le verre LBG est susceptible de montrer des propriétés non-linéaires après traitements.



- Briser l'isotropie du verre pour induire un signal de seconde harmonique grâce à la méthode de « poling thermique »
- Inscrire des guides d'ondes dans le verre au moyen d'irradiations UV
- Etudier les changements structuraux lorsque le verre est soumis à des hautes pressions



< ロ > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ >

- Briser l'isotropie du verre pour induire un signal de seconde harmonique grâce à la méthode de « poling thermique »
- Inscrire des guides d'ondes dans le verre au moyen d'irradiations UV
- Etudier les changements structuraux lorsque le verre est soumis à des hautes pressions



・ ロ ト ・ 雪 ト ・ 雪 ト ・ 日 ト

- Briser l'isotropie du verre pour induire un signal de seconde harmonique grâce à la méthode de « poling thermique »
- Inscrire des guides d'ondes dans le verre au moyen d'irradiations UV
- Etudier les changements structuraux lorsque le verre est soumis à des hautes pressions



・ コット (雪) (小田) (コット 日)

- Briser l'isotropie du verre pour induire un signal de seconde harmonique grâce à la méthode de « poling thermique »
- Inscrire des guides d'ondes dans le verre au moyen d'irradiations UV
- Etudier les changements structuraux lorsque le verre est soumis à des hautes pressions

















- 2 LE VERRE *La*₂*O*₃ *B*₂*O*₃ *GeO*₂
- 3 IRRADIATIONS UV





- 2 LE VERRE *La*₂*O*₃ *B*₂*O*₃ *GeO*₂
- IRRADIATIONS UV
- COMPORTEMENT SOUS PRESSION DU VERRE LBG

◆□▶ ◆□▶ ▲□▶ ▲□▶ □ のQ@

- 2 LE VERRE $La_2O_3 B_2O_3 GeO_2$
- IRRADIATIONS UV
- COMPORTEMENT SOUS PRESSION DU VERRE LBG
- 5 VERS UNE MEILLEURE COMPRÉHENSION DES EFFETS D'IRRADIATIONS UV

- 2 LE VERRE *La*₂*O*₃ *B*₂*O*₃ *GeO*₂
- IRRADIATIONS UV
- COMPORTEMENT SOUS PRESSION DU VERRE LBG
- 5 VERS UNE MEILLEURE COMPRÉHENSION DES EFFETS D'IRRADIATIONS UV

◆□▶ ◆□▶ ▲□▶ ▲□▶ ■ ののの

6 CONCLUSION

2 LE VERRE *La*₂*O*₃ – *B*₂*O*₃ – *GeO*₂

IRRADIATIONS UV

- 4 Comportement sous pression du verre LBG
- 5 VERS UNE MEILLEURE COMPRÉHENSION DES EFFETS D'IRRADIATIONS UV

▲□▶ ▲□▶ ▲三▶ ▲三▶ 三三 のへで

6 CONCLUSION

Composition molaire du verre LBG

- Lanthane : 25% *La*₂*O*₃
- Bore : 25% B₂O₃
- Germanium : 50% GeO₂

Composition semblable au cristal LaBGeO₅ de type stillwellite, de structure connue.

◆□▶ ◆□▶ ▲□▶ ▲□▶ □ のQ@

Composition molaire du verre LBG

- Lanthane : 25% La₂O₃
- Bore : 25% B₂O₃
- Germanium : 50% GeO₂

Composition semblable au cristal LaBGeO₅ de type stillwellite, de structure connue.

Quelle est la structure du verre LBG?

Spectroscopie Raman pour sonder l'ordre à courte et moyenne distances

Spectres Raman du verre et du cristal





◆□▶ ◆□▶ ◆臣▶ ◆臣▶ ─臣 ─のへで

Spectres Raman du verre et du cristal



 \implies A courte distance, le verre et le cristal de type stillwellite ont la même structure.

(ロ) (同) (三) (三) (三) (○) (○)

Structure du cristal de stillwellite





◆□▶ ◆□▶ ◆臣▶ ◆臣▶ ●臣 = の々で

Structure du verre à courte distance

Le verre est formé d'unités tétraédriques GeO₄ et BO₄

▲□▶ ▲□▶ ▲ 三▶ ▲ 三▶ - 三 - のへぐ

Structure du verre à courte distance

- Le verre est formé d'unités tétraédriques GeO₄ et BO₄
- Contrairement au cristal, le verre contient aussi du bore en coordinence 3



◆□ ▶ ◆□ ▶ ◆ □ ▶ ◆ □ ▶ ◆ □ ▶ ◆ □ ▶



d'après V.Califano, thèse de doctorat, Université Lyon 1, 2005

(日) (日) (日) (日) (日) (日) (日)

élongation de La–O

- I déformation angulaire de T–O–T avec T \equiv Ge ou B
- élongation de B–O pour ^[3]B et ^[4]E élongation de Ge–O pour ^[4]Ge
- élongation de BO₃



d'après V.Califano, thèse de doctorat, Université Lyon 1, 2005

(日) (日) (日) (日) (日) (日) (日)

élongation de La–O

- 2 déformation angulaire de T–O–T avec T \equiv Ge ou B
- élongation de B–O pour ^[3]B et ^[4]B élongation de Ge–O pour ^[4]Ge
- élongation de BO₃



d'après V.Califano, thèse de doctorat, Université Lyon 1, 2005

elongation de La-O déformation angulaire de T-O-T avec T = Ge ou B

élongation de B–O pour ^[3]B et ^[4]B élongation de Ge–O pour ^[4]Ge

i élongation de *BO*₃



d'après V.Califano, thèse de doctorat, Université Lyon 1, 2005

élongation de La–O

- ② déformation angulaire de T–O–T avec T \equiv Ge ou B
- élongation de B–O pour ^[3]B et ^[4]B élongation de Ge–O pour ^[4]Ge
- élongation de BO₃





Déplacement Raman (cm⁻¹)

La bande à 800 cm⁻¹ peut être déconvoluée en 2 bandes :

- Bande centrée vers
 780 cm⁻¹
 → associée au ^[4]B
- Bande centrée vers
 820 cm⁻¹
 → associée au ^[4]Ge

(ロ) (同) (三) (三) (三) (○) (○)

Plan

- 2 LE VERRE *La*₂*O*₃ *B*₂*O*₃ *GeO*₂
- IRRADIATIONS UV
- 4 COMPORTEMENT SOUS PRESSION DU VERRE LBG
- 5 VERS UNE MEILLEURE COMPRÉHENSION DES EFFETS D'IRRADIATIONS UV

◆□▶ ◆□▶ ▲□▶ ▲□▶ ■ ののの

6 CONCLUSION

II.1 Dispositif expérimental



Conditions d'irradiations :

 λ =355 nm, f=10 Hz, τ =10 ns échantillon translaté sous le faisceau laser, v \in [40 - 4800 μ m/s] énergie incidente \simeq 60 μ J/impulsion



Inscriptions laser

Observation au microscope optique polarisant









<ロ> (四) (四) (三) (三) (三) (三)

Guidage de la lumière

Injection de la lumière au moyen d'un prisme

◆□▶ ◆□▶ ▲□▶ ▲□▶ □ のQ@



Guidage de la lumière

Injection de la lumière au moyen d'un prisme





◆□ ▶ ◆□ ▶ ◆ □ ▶ ◆ □ ▶ ● ● ● ● ●

Guidage de la lumière

Injection de la lumière au moyen d'un prisme





(日) (日) (日) (日) (日) (日) (日)

 Δn positif dans les guides
< □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □

Quel mécanisme?

Mécanisme thermique?

puissance en jeu faible $\Delta E = \rho(S \times I)C_p \Delta T$ $\Rightarrow \Delta T \cong 1K!$

Mécanisme thermique?

puissance en jeu faible $\Delta E = \rho(S \times I)C_p \Delta T$ $\Rightarrow \Delta T \cong 1K!$

Mécanisme photolytique?

rupture de liaisons, réarrangements structuraux, création de défauts ?

◆□▶ ◆□▶ ▲□▶ ▲□▶ □ のQ@

Mécanisme thermique?

puissance en jeu faible $\Delta E = \rho(S \times I)C_{\rho}\Delta T$ $\Rightarrow \Delta T \cong 1K!$

Mécanisme photolytique?

rupture de liaisons, réarrangements structuraux, création de défauts ?

Relation de Lorenz-Lorentz

$$rac{\Delta n}{n} = rac{\Delta
ho}{
ho} (1 + rac{\Delta lpha / lpha}{\Delta
ho /
ho}) rac{(n^2 - 1)(n^2 + 2)}{6n^2}$$

・ロト・西ト・西ト・日下・ 日下

Mécanisme thermique?

puissance en jeu faible $\Delta E = \rho(S \times I)C_{\rho}\Delta T$ $\Rightarrow \Delta T \cong 1K!$

Mécanisme photolytique?

rupture de liaisons, réarrangements structuraux, création de défauts ?

◆□▶ ◆□▶ ▲□▶ ▲□▶ ■ ののの

Relation de Lorenz-Lorentz

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

La variation de n dépend de la variation de ρ (densité) et α (polarisabilité)

Mécanisme thermique?

puissance en jeu faible $\Delta E = \rho(S \times I)C_{\rho}\Delta T$ $\Rightarrow \Delta T \cong 1K!$

Mécanisme photolytique?

rupture de liaisons, réarrangements structuraux, création de défauts ?

Relation de Lorenz-Lorentz

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

La variation de n dépend de la variation de ρ (densité) et α (polarisabilité) $\Delta n > 0 \Rightarrow \Delta \rho > 0$ forcément !

Autres verres irradiés avec une onde UV

Verre	$\Delta ho / ho$	Δn	Référence
SiO ₂ -GeO ₂ -B ₂ O ₃ -Na ₂ O	-	+	Milanese <i>et al.</i>
			Opt.Materials, 18, 2001
PbO-SiO ₂	-	+	Contardi <i>et al.</i>
			JNCS, 291, 2001
SiO ₂	+	+	Piao <i>et al.</i>
			Journ. appl. phys., 87, 2000
SiO ₂ -GeO ₂	+	+	Dianov <i>et al.</i>
			Opt.Lett.,22,1997

Plan

- 2 LE VERRE *La*₂*O*₃ *B*₂*O*₃ *GeO*₂
- 3 IRRADIATIONS UV
- COMPORTEMENT SOUS PRESSION DU VERRE LBG
- 5 Vers une meilleure compréhension des effets d'irradiations uv

◆□▶ ◆□▶ ▲□▶ ▲□▶ ■ ののの

6 CONCLUSION

Question

Quelles transformations structurales sont induites sous hautes pressions dans le verre LBG ?

▲□▶ ▲□▶ ▲□▶ ▲□▶ = 三 のへで

La cellule à enclumes de diamant

Le volume expérimental ($\phi \leq 200 \mu$ m) contient :

- l'échantillon
- le milieu transmetteur de pression (méthanol ou méthanol-éthanol-eau)
- des rubis pour mesurer la pression *in situ*



◆□▶ ◆□▶ ▲□▶ ▲□▶ ■ ののの

Observation par spectroscopie Raman

• Compression \rightarrow 19 GPa



Evolution significative de la bande centrée vers 800 cm⁻¹ (^[4]B et ^[4]Ge)

・ロト ・聞ト ・ヨト ・ヨト

ъ

Evolution de la bande à 800 cm^{-1} en fonction de la pression



Evolution de la bande à 800 cm⁻¹ pour différents chargements



< □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □

Evolution de la bande à 800 cm⁻¹ pour différents chargements



- $P_{atm} \rightarrow 5,6$ GPa
- $P_{atm} \rightarrow 10 \text{ GPa}$

イロト イポト イヨト イヨト

• $P_{atm} \rightarrow 18,6$ GPa



- inversion de pente vers 7,5 GPa
- courbe d'hystérésis fermée ou ouverte
- transformation irréversible observée à 19 GPa
- évolution réversible de la bande à 280 cm⁻¹

Polyamorphisme du verre LBG?



Accès en augmentant la pression à une forme différente stable du verre LBG, à pression et température ambiantes.

Questions

- Comment expliquer ces changements structuraux irréversibles ?
- Quel phénomène est à l'origine de l'inversion de pente ?

◆□▶ ◆□▶ ▲□▶ ▲□▶ ■ ののの

Questions

- Comment expliquer ces changements structuraux irréversibles ?
- Quel phénomène est à l'origine de l'inversion de pente?

< ロ > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < 回 > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ >

Hypothèses :

- Changement de coordinence du germanium
- Changement de coordinence du bore

Verre B₂O₃

Mesures Brillouin par Nicholas *et al.*^a pour une compression jusqu'à 56 GPa.



Dans les verres B_2O_3 , les atomes de bore sont en coordinence 3. La transformation ${}^{[3]}B \mapsto {}^{[4]}B$ est progressive.

・ロ ・ ・ 一 ・ ・ 日 ・ ・ 日 ・

3

^a J.Nicholas, S.Sinogeikin, J.Kieffer & J.Bass, *Journal of* Non-Cryst. Solids, 2004, 349, 30-34

Verre GeO₂

Mesures XAS par Itie et ala



^a J.P.Itie, A.Polian, G.Calas, J.Petiau, A.Fontaine, & H.Tolentino, *Phys. Rev. Lett.*, 1989, 63, 398-401

- transformation abrupte entre 6,6 et 8 GPa
- distance Ge–O croissante, qui tend vers la distance pour laquelle Ge est en coordinence 6

・ロト・西ト・ヨト・ヨー うへぐ

◆□▶ ◆□▶ ▲□▶ ▲□▶ □ のQ@

Questions

Comment expliquer ces changements structuraux irréversibles ? Quel phénomène est à l'origine de l'inversion de pente ?

Hypothèses :

Changement de coordinence du germanium Changement de coordinence du bore

◆□▶ ◆□▶ ▲□▶ ▲□▶ □ のQ@

Questions

Comment expliquer ces changements structuraux irréversibles ? Quel phénomène est à l'origine de l'inversion de pente ?

Hypothèses :

Changement de coordinence du germanium

Questions

Comment expliquer ces changements structuraux irréversibles ? Quel phénomène est à l'origine de l'inversion de pente ?

Hypothèses :

Changement de coordinence du germanium

↓ Sonder la structure au voisinage du germanium ↓ Spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS) au seuil du germanium (E=11,10 keV).

Verre observé en spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS)



- Un électron absorbe l'énergie incidente et est éjecté de l'atome
- Interférences entre l'onde émise par l'atome absorbeur et l'onde diffusée par l'atome voisin



・ロン ・ 四 と ・ 回 と ・ 回 と

æ

- diffusions multiples : XANES
- diffusions simples : EXAFS

Ligne ID24, ESRF



🛯 ୬୯୯



•Compression
$$\rightarrow$$
 17 GPa

◆□ ▶ ◆□ ▶ ◆ □ ▶ ◆ □ ▶ ● □ ● ● ● ●



$\bullet Compression \rightarrow 17 \; GPa$

 Léger décalage de la première oscillation exafs

▲□▶ ▲□▶ ▲ 三▶ ▲ 三▶ - 三 - のへぐ



•Compression \rightarrow 17 GPa

- Léger décalage de la première oscillation EXAFS
- Evolution de la partie XANES
- Décalage de la raie blanche

◆□▶ ◆□▶ ▲□▶ ▲□▶ □ のQ@



Comparaison avec des cristaux GeO₂ de référence



- à P_{atm}, Ge sous forme ^[4]Ge dans le verre LBG
- à 17 GPa, Ge sous forme ^[6]Ge dans le verre LBG

・ロト ・ 理 ト ・ 理 ト ・ 理 ト

Mélange des coordinences 4 et 6



Chaque spectre à une pression intermédiaire s'exprime comme une combinaison linéaire des spectres obtenus à 17 GPa et à P*atm*.

(日)

 \forall i, ^[*i*]Ge= $\alpha^{[4]}$ Ge + $\beta^{[6]}$ Ge, avec α + β =1

Evolution du ^[6]Ge sous pression

 \forall i, ^[*i*]Ge= α ^[4]Ge + β ^[6]Ge Coefficients α et $\beta \Rightarrow$ proportion de ^[6]Ge en fonction de P



- Mélange de ^[6]Ge et ^[4]Ge pour chaque pression
- Courbe d'hystérésis ouverte ⇒ transformation irréversible

・ コット (雪) (小田) (コット 日)

Comparaison avant/après



Dans les conditions ambiantes, les spectres sont différents :

- Décalage de la raie blanche
- Modification de la partie XANES

▲□▶ ▲□▶ ▲□▶ ▲□▶ ▲□ ● ● ●

Comparaison avant/après



Synthèse des résultats

- mise en évidence du changement de coordinence
 ^[4]Ge → ^[6]Ge, dès les faibles pressions.
- l'inversion de pente à 7,5 GPa visible en spectroscopie Raman est associée au changement de coordinence.
- courbe d'hystérésis ouverte ⇒ l'ordre à courte distance est modifié de façon irréversible

◆□▶ ◆□▶ ▲□▶ ▲□▶ ■ ののの

Plan

- 2 Le verre La₂O₃ B₂O₃ GeO₂
- 3 IRRADIATIONS UV
- 4 COMPORTEMENT SOUS PRESSION DU VERRE LBG
- 5 VERS UNE MEILLEURE COMPRÉHENSION DES EFFETS D'IRRADIATIONS UV

▲□▶ ▲□▶ ▲三▶ ▲三▶ - 三 - のへで

6 CONCLUSION
Cas de la silice

Densifications par pression et par irradiations UV Zheng et al., Journal of Non Crystalline Solids, 352, 2005.





Densification par pression



Densification par irradiations UV



3

Cas du verre LBG

 Les modifications structurales induites lors des irradiations sont faibles et restent indécelables en spectroscopie Raman.



◆□▶ ◆□▶ ▲□▶ ▲□▶ □ のQ@

Cas du verre LBG

Est-on capable de déduire de cette étude le phénomène se produisant lors des irradiations UV ?



Cas du verre LBG

Est-on capable de déduire de cette étude le phénomène se produisant lors des irradiations UV ?



◆□▶ ◆□▶ ▲□▶ ▲□▶ ■ ののの

Paramètre de Grüneisen

Variation de l'indice de réfraction n avec la densité ρ :

d'après Tan et al., Physica B : Cond. Mat., vol. 252, 1998

$$\frac{\partial n}{\partial \rho} = \frac{n^2 - 1}{2n\rho} - \langle \gamma \rangle \left(\frac{n^2 - 1}{n\rho} + \frac{\omega}{\rho}\frac{\partial n}{\partial \omega}\right)$$

où

$$<\gamma>=rac{1}{N}\sum_{j=1}^{N}\gamma_{j}$$
 et $\gamma_{j}=rac{K}{\omega_{j}}rac{d\omega_{j}}{dP}$

 γ_j étant la constante de Grüneisen associée au mode de vibration j et K est le module d'incompressibilité.

Paramètre de Grüneisen

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

- < γ >≤0 ⇒ n augmente lors d'une densification
 < γ >> 0 ⇒ n augmente lors d'une densification ou d'une expansion

◆□ ▶ ◆□ ▶ ◆ □ ▶ ◆ □ ▶ ● ● ● ● ●

Paramètre de Grüneisen

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

 $\begin{array}{lll} \bullet & <\gamma>\leq & 0 & \Rightarrow & \text{n augmente lors d'une densification} \\ \bullet & <\gamma>> & 0 & \Rightarrow & \text{n augmente lors d'une densification} \\ & & \text{ou d'une expansion} \end{array}$

(ロ) (同) (三) (三) (三) (○) (○)

 \implies Si < $\gamma > \leq$ 0, l'ambiguïté est levée.

Coefficient $\frac{1}{\omega_k} \frac{d\omega_k}{dP}$ d'après les mesures de spectroscopie Raman réalisée lors de l'étude du comportement sous pression :



$$<\gamma>=rac{1}{N}\sum_{j=1}^{N}rac{K}{\omega_{j}}rac{d\omega_{j}}{dP}$$

Les modes aux faibles nombres d'ondes sont prépondérants.

Coefficient $\frac{1}{\omega_k} \frac{d\omega_k}{dP}$ d'après les mesures de spectroscopie Raman réalisée lors de l'étude du comportement sous pression :



$$<\gamma>=rac{1}{N}\sum_{j=1}^{N}rac{K}{\omega_{j}}rac{d\omega_{j}}{dP}$$

Les modes aux faibles nombres d'ondes sont prépondérants.

・ロット (雪) ・ (日) ・ (日)

Dans le cas du verre LBG $< \gamma > \ge 0$

$\left\{ \begin{array}{ccc} {\rm Irradiations} & \Rightarrow & \Delta n \geq {\rm 0} \\ {\rm Comportement \ sous \ pression} & \Rightarrow & <\gamma > \geq {\rm 0} \end{array} \right.$

₩

・ロト・日本・日本・日本・日本

$\begin{cases} \text{Irradiations} \Rightarrow \Delta n \ge 0\\ \text{Comportement sous pression} \Rightarrow <\gamma > \ge 0 \\ \downarrow \downarrow \end{cases}$

(日) (日) (日) (日) (日) (日) (日)

Les phénomènes d'expansion ou de densification sont possibles lors des irradiations.

$\begin{cases} Irradiations <math>\Rightarrow \quad \Delta n \ge 0 \\ Comportement \text{ sous pression } \Rightarrow \quad <\gamma > \ge 0 \end{cases}$

11

Les phénomènes d'expansion ou de densification sont possibles lors des irradiations.

Le rapport $\frac{\rho_{verre}}{\rho_{cristal}}$ très proche de l'unité joue en faveur d'un phénomène d'expansion.

< □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □ > < □

Plan

- 2 Le verre La₂O₃ B₂O₃ GeO₂
- 3 IRRADIATIONS UV
- 4 COMPORTEMENT SOUS PRESSION DU VERRE LBG
- 5 VERS UNE MEILLEURE COMPRÉHENSION DES EFFETS D'IRRADIATIONS UV



Conclusions

Irradiations UV du verre LBG :

- Modification de l'indice de réfraction (Δn>0)
- Création de guides d'ondes « enterrés »dans le matériau par un procédé en une étape.

◆□▶ ◆□▶ ▲□▶ ▲□▶ ■ ののの

Conclusions

Comportement sous pression du verre LBG :

- Déformations élastique et plastique
- Courbes d'hystérésis décrites lors d'un cycle de compression-décompression
- Polyamorphisme à P et T ambiantes → accès à de nouveaux matériaux

Etude combinée par spectroscopie Raman et XAS \implies Changement de coordinence ^[4]Ge \rightarrow ^[6]Ge.



Perspectives

- Expériences de RMN du bore pour connaître le rôle du bore
- Expériences sous presse Paris-Edinburgh \rightarrow analyse EXAFS au seuil de Ge
- Expériences Brillouin sous pression pour relier les propriétés optiques et mécaniques
- Analyse EXAFS au seuil de Ge sur des Voxels afin de mettre en évidence des changements structuraux.

◆□▶ ◆□▶ ▲□▶ ▲□▶ □ のQ@

Merci à tous ceux qui ont contribué à ce travail et merci pour votre attention.



▲□▶ ▲□▶ ▲□▶ ▲□▶ ▲□ ● ● ● ●