



## UNIVERSITE PARIS-SUD & WUHAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY ÉCOLE DOCTORALE : Chimie de Paris Sud (ED470) Laboratoire de Institut de Chimie Moleculair et Materiaux d'Orsay

DISCIPLINE Chimie

### THÈSE DE DOCTORAT

soutenue le 01/12/2013

par

Xuan HE

# Oriented micro/nano-crystallization in silicate glasses under thermal or laser field for mastering optical non-linear optics in bulk

Directeur de thèse : Co-directeur de thèse :

Composition du jury :

Président du jury : Rapporteurs :

Examinateurs :

Membres invités :

Bertrand POUMELLEC Qiming LIU

Changzhong JIANG Jinyan LI Haizheng TAO Matthieu LANCRY

Xiujian ZHAO Xiangming HU Directeur de Recherche CNRS.(ICMMO/UPS) Professeur (WUT)

Prof. (WUT) Prof. (HUST) Prof. (WHUT) Ass./Prof. (ICMMO/UPS)

Prof. (ICMMO/UPS) Prof. (CCNU)

# Micro/nano-cristallisation orientée dans des verres silices sous le champ thermique ou du laser pour maîtriser les propriétés optique non-linéaire en volume

Titre en anglais: Oriented micro/nano-crystallization in silicate glasses under thermal or laser field for mastering optical non-linear optics in bulk

Mémoire de thèse de Xuan HE, étudiante en cotutelle entre l'institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux d'Orsay, Université Paris Sud, Campus d'Orsay, Bât. 410 (Directeur de thèse Dr B. Poumellec, Dir de Recherche CNRS) et State Key Laboratory of Silicate Materials for Architectures, Wuhan University of Technology, 122 Luoshi Road, Hongshan, Wuhan, Hubei 430070, P. R. China (Directeur de thèse Dr/Prof. Qiming Liu)

#### Résumé substantiel en Français

Au cours des dernières années, les matériaux optiques non linéaires ont attiré beaucoup d'attention en raison de leur application dans les télécommunications optiques. Parmi eux, les vitro-céramiques pour l'optique non-linéaire, ayant une microstructure alignée, présentent des propriétés physiques anisotropes. Il est donc intéressant de maîtriser la cristallisation dans ce genre de verre. Dans cette thèse, nous avons étudié la distribution, la taille et l'orientation de la nano ou micro cristallisation sous un champ supplémentaire, en particulier par l'irradiation femtoseconde, de verres silicatés. Ses propriétés optiques nonlinéaires sont également analysées. Ce travail est important pour la conception et la production de nouveaux matériaux optiques non linéaires avec multi- fonction.

Dans cette thèse, on analyse d'abord la micro/nano- cristallisation orientée dans des verres, sous champ thermique. Ensuite, l'étude s'est portée sur le contrôle de la cristallisation orientée induite par irradiation au laser femtoseconde dans les verres silicatés. Les propriétés optiques non-linéaires obtenues par l'apparition de cristaux non linéaires orientés ont été étudiés pour différentes compositions vitreuses.

Le mémoire presente un chapitre introductif sur l'investigation du contrôlle de la

cristallisation, en particulière par laser ultra-bref. Il indique aussi la motivation et l'objet de cette thèse.

Le second chapitre présente d'abord la théorie optique non-linéaire dans les matériaux transparents. Une première partie est consacrée à la propagation des ondes électromagniétiques et aux équations de Maxwell dans les matériaux non-linéaire. Ensuite, il introduit particulièrement l'optique non-linéaire du seconde ordre, la génération seconde harmonique (GSH), qui dépend largement de l'épaisseur d'échantillon et de la propriété de symétrie des matériaux. De plus, la condition d'accord de phase est discutée dans cette partie. Il montre que celui-ci devient réalisable quand la direction de propagation ordinaire des ondes incidentes et la direction de propagation extraordinaire des ondes harmoniques sont colinéaires et les indices de réfraction de ces deux ondes sont identiques. Cependant, dans certains matériaux, l'accord de phase ne peut être obtenu et l'intensité harmonique oscille alors le long de la propagation. La période d'oscillation est appelée longueur de cohérence des matériaux. A la fin de cette partie, les résultats de recherche concernant GSH dans des verres sont présentés et les travaux suivants se sont concentrés sur la vitrocéramique en raison de sa bonne propriété optique non-linéaire. La deuxième partie de ce chapitre rappelle la théorie classique de la cristallisation qui nous permet de comprendre le mécanisme de cristallisation dans des verres. Les phénomènes concernant la modification induite par un laser femtoseconde dans le verre transparent sont ensuite résumés. Une brève introduction sur la cristallisation induite par le laser femtoseconde est aussi présentée.

Le troisième chapitre explique les détails expérimentaux incluant des conditions de préparation des différents verres, les traitements de verre sous le champ thermique et d'irradiation du laser femtoseconde, ainsi que les différentes moyens de caractérisation utilisés (à l'échelle microscopique ou nano) pour connaître la structure modifiée induite par les traitements sous un champ additionnel.

Le quatrième chapitre est consacré à l'étude du mécanisme de cristallisation et à l'apparition de la propriété non-linéaire du second ordre dans des verres silicatés. Le champ thermique traditionnel a été utilisé pour produire des cristaux dans un verre SrO-TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>. L'analyse a été menée à l'aide de la méthode des franges de Maker et de celle de la mesure de

diffraction des rayons X. On a ainsi suivi simultanément la cristallisation et l'apparition des propriétés optiques non-linéaires. Les résultats ont montré que la cristallisation orientée de cristaux non linéaires  $Sr_2TiSi_2O_8$  peut être obtenue dans la couche de surface par traitement thermique à 850°C-2h. L'axe polaire de cristaux orientés est perpendiculaire à la surface de l'échantillon. Cependant, en augmentant la température ou en prolongeant la durée de traitement thermique, l'apparition d'une intensité non-nulle de GSH en incidence perpendiculaire indique probablement la présence de cristaux orientés spatialement de manière aléatoire dans le volume de l'échantillon (voire la figure 1). Etant donné la cristallisation spatialement difficile à contrôler par traitement thermique et le temps conséquent pour l'obtenir, nous proposons d'utiliser l'irradiation laser femtoseconde pour contrôler la cristallisation dans le verre.



Figure 1 (a) Cartographie MEB de la surface et la section transverse (la photo insérée) après un traitement thermique à 850°C pendant 2h (b) franges de Maker des verres cristallisés transparents obtenus par les traitements thermiques à différentes températures (790-910°C) pendant 2h. (c) Franges de Maker des verres cristallisés transparents et α-quartz obtenues par les traitements thermiques à 850°C pendant différentes périodes (2h-5h).

Le traitement par laser femtoseconde dans les matériaux transparents est prometteur en raison du contrôle précis du dépôt d'énergie dans le temps et dans l'espace. Il ouvre des possibilités fantastiques pour la fabrication de nouveaux matériaux multifonctionnels par manipulation de la phase cristalline, de la taille, de la forme, de la distribution et de l'orientation des cristaux non linéaires dans le verre. La précipitation des cristaux orientés de LiNbO<sub>3</sub> et de  $Sr_2TiSi_2O_8$  en volume par irradiation laser femtoseconde à haute cadence (typ. 300 kHz) a été réalisée pendant cette thèse. Les résultats correspondants sont respectivement présentés dans les chapitres 5 et 6. Dans le verre  $Li_2O-Nb_2O_5-SiO_2$ , nous avons obtenu les micro-/nano-cristaux dans l'échantillon en variant l'énergie d'impulsion et la direction de polarisation. En particulier, l'application à basse énergie d'impulsion (<1.0µJ/pulse) avec la polarisation parallèle à la direction d'inscription du laser favorise la cristallisation nanométrique orientée. Cela a été démontré par EBSD (Electron diffraction rétro-diffusée) (Figure 2).



Figure 2 (a) Cartographies EBSD de la section transverse de lignes écrites de 2.0μJ à 0.6μJ (la polarisation est parallèle à la direction de déplacement du laser) en indiquant l'orientation du cristal suivant l'axe x. (b) Cartographies EBSD de la section transversale de lignes écrites à 2.0μJ (la polarisation est perpendiculaire à la direction de balayage du laser) en indiquant l'orientation du cristal suivant l'axe x. Les images d'EBSD codant l'orientation du cristal sont selon l'axe x et selon l'axe y à 1.0μJ (c) et 0.6μJ (d), respectivement. La polarisation de l'écriture est parallèle à la direction de déplacement du laser. Les traces de laser ont été délimités par des pointillés rouges. Les autres

paramètres du laser: 300 kHz, 5  $\mu$ m/s, 300 fs, 1030 nm, NA = 0,6.



Figure 3 (a) Image microscopique de Seconde Harmonique des deux lignes écrites à différentes énergies d'impulsions, 350 µm au dessous de la surface de verre. (b) Dépendance en polarisation de l'intensité normalisée de SH en fonction de l'angle de polarisation de sonde concernant les lignes écrites à 0.5 µJ (rouge), 0.7 µJ (noir) et 1.0 µJ (bleu). La direction de la ligne est à 0° (// x). Les autres paramètres du laser: 300 kHz, 5 µm / s, 300 fs, 1030 nm, NA = 0,6,  $\vec{e} \parallel \vec{v}$ .

La figure 3 est l'image microscopique de seconde harmonique (SH) pour les différents groupes des lignes de laser (la figure 3(a)) et ses courbes de l'intensité de SH (la figure 3(b)). Il a été prouvé que l'orientation préférentielle de cristallisation non-linéaire est parallèle à la direction de déplacement du laser. Afin de bien comprendre l'orientation exacte des cristaux par rapport à la direction d'écriture, une série de mesures sur les signaux cohérents de SH ont été réalisée dans des paires de lignes de laser avec des orientations de déplacement opposées. En outre, EDS (spectrométrie à dispersion d'énergie) (Figure 4) et la micro-sonde nucléaire (Figure 5) a aussi été utilisée pour réaliser l'analyse chimique dans les lignes. La migration des éléments n'est pas observée dans la zone irradiée. Deux actions contraires : la migration thermique induite par l'irradiation laser et la migration chimique induite pour permettre la précipitation des cristaux s'équilibrent peut-être pendant l'irradiation. Nous discutons aussi le mécanisme de la cristallisation orientée à la fois en mode statique et en mode dynamique. Il suggère que les cristaux nanométriques pourraient être obtenue lorsque la température de la zone irradiée

s'adapte à la nucléation dans le verre. Par ailleurs, l'orientation préférentielle de cristallisation peut être contrôlable en maîtrisant la distribution des gradients thermiques et chimiques lors de l'irradiation du laser femtoseconde dans les matériaux.



Figure 4 Cartographie MEB (a) et le spectre EDX (b) suivant la ligne de balayage sur la section transverse de trace écrite à  $0.9\mu$ J, 5  $\mu$ m/s, 300 kHz, 300 fs, NA = 0.6,  $\vec{e} \parallel \vec{v}$ . la zone entre les deux lignes noires dans (b) correspondant à la position de la trace du laser en (a).



Figure 5 (a) Image optique des paires de traces du laser dans le plan y-z et (b) la cartographie de la concentration de l'élément Li d'une des deux traces du laser écrite à 0.9 µJ (zone rouge sur la figure 5a avec la taille 14 x 14 µm<sup>2</sup>). Les autres paramètres du laser: 5 µm/s, 300 kHz, 1030nm, 300 fs, NA = 0.6,  $\vec{e} \parallel \vec{v}$ .

Le chapitre 6 est consacré à l'irradiation appliquée à deux verres, l'un stoechiométrique et l'autre non-stoechiométrique, du système SrO-TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>. Dans le premier cas, nous avons constaté que non seulement la taille et la distribution peuvent être contrôlées en variant les paramètres du laser, mais aussi la phase cristalline peuvent être choisis dans l'échantillon (le

verre 40SrO-20TiO<sub>2</sub>-40SiO<sub>2</sub>, mol%) qui est démontré par le figure 6 et le tableau 1 décrit la cristallisation en détail.



Figure 6 Cartographies MEB de section transverse des lignes écrites 150  $\mu$ m en dessous de la surface du verre. Les paramètres du laser: (a) 1.7  $\mu$ m, 3  $\mu$ m/s; (b) 1.7  $\mu$ m, 5  $\mu$ m/s; (c) 1.7  $\mu$ m, 20  $\mu$ m/s; (d) 1.5  $\mu$ m, 3  $\mu$ m/s; (e) 1.5  $\mu$ m, 10  $\mu$ m/s; (f) 1.3  $\mu$ m, 3  $\mu$ m/s; (g) 0.7  $\mu$ m, 3  $\mu$ m/s; (h) 0.7  $\mu$ m, 5  $\mu$ m/s; (i) 0.7  $\mu$ m, 10  $\mu$ m/s, Les autres paramètres: 300 kHz, 300 fs, 1030 nm, NA = 0.6,  $\vec{e} \parallel \vec{v}$ .

(µJ)		3μm/s	5µm/s	10µm/s	20µm/s
1.7	Width:	~30µm	~35µm	-	~38µm
	Length:	~65µm	~60µm	-	$\sim 70 \mu m$
	Crystalline phase:	100%SrTiO <sub>3</sub> , in the head	50% SrTiO <sub>3</sub> +50% Sr <sub>2</sub> TiSi <sub>2</sub> O <sub>8</sub> , in the head	-	100% Sr <sub>2</sub> TiSi <sub>2</sub> O <sub>8</sub> , shell
1.5	Width:	~30µm	-	~32µm	-
	Length:	~55µm	-	~53µm	-
	Crystalline phase:	5% SrTiO <sub>3</sub> in the head, 95% Sr <sub>2</sub> TiSi <sub>2</sub> O <sub>8</sub> shell	-	5% SrTiO <sub>3</sub> in the head, $95\%$ Sr <sub>2</sub> TiSi <sub>2</sub> O <sub>8</sub> , In the head+ shell	-
1.3	Width:	~27µm	-	-	-
	Length:	~47µm	-	-	-
	Crystalline phase:	5% SrTiO <sub>3</sub> in the head, 95% Sr <sub>2</sub> TiSi <sub>2</sub> O <sub>8</sub> , shell	-	-	-
0.7	Width:	~5µm	~5µm	~5µm	-
	Length:	~23µm	~20µm	~18µm	-
	Crystalline phase:	100% Sr <sub>2</sub> TiSi <sub>2</sub> O <sub>8</sub> , center	$\frac{100\%}{Sr_2TiSi_2O_8},$ center	100% Sr <sub>2</sub> TiSi <sub>2</sub> O <sub>8</sub> , center	-

Tableau 1 L'information détaillée relative à la taille du volume d'interaction, la position et la phasecristalline de cristaux induits dans des traces du laser présentés sur la figure 6.

La figure 7 présente la mesure microscopique de seconde harmonique qui a montré que l'axe polaire de cristaux est toujours dans le sens de l'écriture, quelle que soit la taille du volume d'interaction. Du fait que l'intensité minimum de SH des lignes écrites à basse énergie est plus petite (à  $0.7\mu$ J), ces lignes montrent une orientation préférentielle de meilleur qualité que les autres.



Figure 7 Dépendance avec la polarisation (dans le plan xy) de l'intensité normalisée de SH des lignes écrites à 0.7µJ-3 µm/s (triangle bleu-inversé), 1.3µJ-3 µm/s (vert-triangle), 1.5µJ-3µm/s (rouge -cercle) et 1.7µJ-20 µm/s (noir-rectangle) en fonction de l'angle de polarisation, la direction de la ligne est à ± 90 ° (// l'axe x). Les autres paramètres du laser: 300 kHz, 5 um / s, 300 fs, 1030 nm, NA = 0.6,  $\vec{e} \parallel \vec{v}$ .

Pour le verre non-stoechiométrique (le verre 33.3SrO-16.7TiO<sub>2</sub>-50SiO<sub>2</sub>, mol%), de purs cristaux de Sr<sub>2</sub>TiSi<sub>2</sub>O<sub>8</sub> ont été obtenus. En utilisant EBSD, l'écriture asymétrique impliquant la cristallisation orientée ont été étudiés en faisant varier l'orientation de la polarisation et de l'écriture (Figures 8 et 9). On a ainsi montré que le mécanisme d'orientation est probablement dû à l'action combinée du front « tilté » de l'impulsion et à l'orientation du plan de polarisation qui conduit à une photosensibilité anisotrope. En conséquence, cela induit une distribution asymétrique des gradients thermiques et chimiques. Ces résultats pourraient être un bon guide pour fabriquer de nouveaux éléments/dispositifs optiques non linéaires dans les matériaux vitreux par laser femtoseconde.



Figure 8 Cartographies EBSD de la section transverse des lignes du laser écrites en configuration Xp-x (a), YP-y (b) et YP-x (c) dans le verre 33.3SrO-16.7TiO<sub>2</sub>-50SiO<sub>2</sub>. Les figures polaires correspondantes sont affichées en (d), (e) et (f), respectivement. Les autres paramètres du laser: 300 kHz, 0.7 μJ, 5 μm/s, 300 fs, 1030 nm, NA = 0.6. Les couleurs de l'image d'EBSD sont basées sur le groupe d'espace Pb4m et les paramètres cristallins de Sr<sub>2</sub>TiSi<sub>2</sub>O<sub>8</sub> codent l'axe cristallin, normal au plan de l'image (// l'axe x).



Figure 9 Cartographies EBSD de la section transversale de lignes laser écrites en configuration Yn-x (a) et Yp-x (b) dans le verre 33.3SrO-16.7TiO<sub>2</sub>-50SiO<sub>2</sub>. Les autres paramètres du laser: 300 kHz, 0.7 µJ, 5 µm/s, 300 fs, 1030 nm, NA = 0.6.

Enfin, les perspectives et les moyens efficaces sont aussi suggérés pour compléter les recherches sur ce sujet pour des applications possibles utilisant la micro ou nano cristallisation en 3D, par exemple un guide d'onde doubleur dans un verre.