



Élaboration et caractérisation de fibres cristallines de nouveaux matériaux pour la conversion de fréquence dans le domaine V-UV par la technique micro-pulling down

Farah Assi

► To cite this version:

Farah Assi. Élaboration et caractérisation de fibres cristallines de nouveaux matériaux pour la conversion de fréquence dans le domaine V-UV par la technique micro-pulling down. Autre. Université de Lorraine, 2015. Français. NNT : 2015LORR0194 . tel-01754451

HAL Id: tel-01754451

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01754451>

Submitted on 30 Mar 2018

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.



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

THESE

ELABORATION ET CARACTERISATION DE FIBRES CRISTALLINES DE NOUVEAUX MATERIAUX POUR LA CONVERSION DE FREQUENCE DANS LE DOMAINE V-UV PAR LA TECHNIQUE MICRO-PULLING DOWN

Présentée à l'université de Lorraine

Ecole doctorale : Energie, Mécanique et matériaux (EMMA)

Par

Farah ASSI

pour obtenir le grade :

Docteur de l'université de Lorraine

Discipline : Science des matériaux

Soutenue le 8 Octobre 2015 à Saint-Avold

Devant la commission d'examen formée de

Christelle GOUTAUDIER	Professeure	Rapporteur (Université Claude Bernard Lyon I)
Marc LOMELLO-TAFIN	Professeur	Rapporteur (Université Savoie Mont-Blanc)
Michel AILLERIE	Professeur	Examineur (Université de Lorraine)
Yohann CARTIGNY	Maitre de conférences	Examineur (Université de Rouen)
Gisèle MAXWELL	Docteur	Examineur (Shasta crystals Inc.- USA)
Daniel RYTZ	Docteur	Examineur (FEE Gmbh)
Michel FERRIOL	Professeur	Directeur de thèse (Université de Lorraine)
Marianne COCHEZ	Maitre de conférences	Co-Directeur de thèse (Université de Lorraine)

Remerciements

Les travaux présentés dans ce mémoire ont été réalisés au sein du Laboratoire Matériaux Optiques, Photonique et Systèmes (LMOPS) de l'université de Lorraine, dans les locaux de l'UT de Moselle-Est, département de chimie à Saint-Avold.

Certaines personnes sont capables de transmettre une partie de leurs connaissances avec tant de patience, d'enthousiasme et de générosité qu'elles vous transforment et transforment votre vie, dans le bon sens. Je ne peux que remercier chaleureusement les personnes ayant tenu ce rôle à un moment ou un autre de ma vie, sans jamais espérer, malheureusement, réussir à leur rendre une part de ce qu'elles m'ont donné.

Mes premières pensées se tournent envers mon directeur de thèse, Prof. Michel FERRIOL et ma co-directrice de thèse, Mme Marianne COCHEZ, qui m'ont offert l'opportunité d'effectuer ce travail de thèse. Merci de m'avoir fait confiance, puis m'avoir guidé, conseillé et encouragé pendant mes trois années de thèses, tout en me laissant une grande liberté. J'ai été très heureuse de travailler avec vous.

Il m'est impossible d'écrire ces remerciements sans penser au Prof. Michel AILLERIE, qui a co-encadré ce travail. Je le remercie sincèrement pour le temps qu'il m'a consacré et pour sa disponibilité.

Je souhaiterais remercier également l'entreprise Shasta Crystals et particulièrement Dr. Gisèle MAXWELL d'avoir accepté de cofinancer cette thèse.

Je remercie Prof. Christelle GOUTAUDIER et Prof. Marc LOMELLO qui m'ont fait l'honneur de bien vouloir examiner ce travail. Je remercie également Dr. Yohann CARTIGNY et Dr. Daniel RYTZ ainsi que Dr. Gisèle MAXWELL pour avoir accepté de participer à ce jury de thèse. Je suis honorée de soutenir ma thèse devant eux.

Je tenais à remercier particulièrement Prof. Marc Lomello, pour m'avoir accueilli au sein du laboratoire SYMME pour de réaliser des mesures ATD.

Je remercie l'ensemble du personnel de l'IUT qui a contribué à une ambiance amicale et chaleureuse. Ils ont fait de l'IUT un lieu très convivial. Merci également aux services : informatique, technique et administratif, sans qui tout ceci n'aurait pas été possible.

J'ai eu l'occasion de travailler à l'IUT SGM de Forbach. Je remercie Mrs. Jérôme LIGNERON et Franck DUCOS pour leur disponibilité.

Je tiens à remercier Mouheb, c'était vraiment cool de partager mon bureau avec toi ces deux dernières années. Je n'oublie pas les moments de rigolade et la bonne humeur de tous les jours. Merci également à mes amis Houida, Mohamad, Siwar et son mari Mohamed pour les bons moments partagés à Saint Avold.

Je remercie vivement Mariam MOUSSA et Fatima AWWAD pour leur amitié fidèle, leur soutien moral et leurs encouragements.

J'ai enfin la joie de remercier mes parents, mes frères, ma sœur et ma tante Diaa pour leur soutien, leur confiance en moi et leurs encouragements dans les moments difficiles de la thèse, lorsque le moral était au plus bas.

Merci à toutes celles et à tous ceux qui m'ont soutenu depuis le début et jusqu'à maintenant.

Sommaire

Introduction	1
Références.....	7
Chapitre 1 : Eléments bibliographiques.....	9
I.1. Laser à solide.....	12
I.2. Cristaux optiques non linéaires.....	13
I.2.a. Les borates : histoire	13
I.2.b. Propriétés optiques des borates.....	14
I.2.c. Techniques de croissance cristalline des borates.....	16
1/ Méthode de tirage Czochralski	17
2/ Méthode de croissance Kyropoulos	18
3/ Méthode de cristallogenèse en flux.....	19
4/ Croissance des fibres cristallines par μ -PD.....	20
I.3. Borate de zinc et de bismuth $\text{Bi}_2\text{ZnB}_2\text{O}_7$ (BZBO)	21
I.3.a. Structure cristallographique de BZBO	21
I.3.b. Croissance cristalline de BZBO.....	23
I.3.c. Spectroscopie Raman de BZBO.....	29
I.3.d. Propriétés optiques linéaires de BZBO	34
1/ Transmission optique	34
2/ Indices de réfraction	35
I.3.e. Propriétés optiques non linéaires de BZBO	36
Génération du second harmonique(GSH).....	36
I.4. Borate de lanthane et de germanium LaBGeO_5 (LBGO)	37
I.4.a. Structure cristallographique de LBGO :	37
I.4.b. Croissance cristalline de LBGO	39
I.4.c. Spectroscopie Raman de LBGO.....	40
I.4.d. Propriétés optiques linéaires de LaBGeO_5	41
1/ Transmission.....	41
2/ Indices de réfraction	42
3/ Biréfringence	44
I.4.e. Propriétés optiques non linéaires de LBGO	44

Génération du second harmonique (GSH).....	44
I.5. Fluoroborate de calcium et de baryum $BaCaBO_3F$ (BCBF).....	48
I.5.a .Structure cristallographique de $BaCaBO_3F$	48
I.5.b. Croissance cristalline de BCBF.....	50
I.5.c. Propriétés optiques linéaires de BCBF.....	54
1/ Transmission.....	54
2/ Indices de réfraction	55
I.5.d. Propriétés optiques non linéaires de BCBF	56
1/ Génération du second harmonique (GSH)	56
2/ Coefficient optique non linéaire	58
Références.....	59
Chapitre 2 : Techniques expérimentales	65
II.1. Préparation des poudres des matériaux sources.....	66
II.1.a. Préparation des poudres de borate de zinc et de bismuth	67
II.1.b. Préparation des poudres de borate de germanium et de lanthane	68
II.1.c. Préparation des poudres de fluoroborate de calcium et de baryum	69
II.2. Technique de croissance des fibres cristallines : la micro-goutte pendante (μ-PD)	70
II.3. Four de croissance μ-PD au laboratoire MOPS	74
II.4. Méthodes de caractérisation	77
II.4.a Diffraction des rayons X à température ambiante	78
II.4.b. Diffraction de rayons X en température	78
II.4.c. Microscopie optique.....	79
II.4.d. Microscopie électronique à balayage.....	79
II.4.e. Analyse thermique différentielle (ATD).....	81
II.4.f. Spectroscopie Raman	83
Références.....	87
Chapitre 3 : Borate de zinc et de bismuth (BZBO)	89
III.1. Synthèse et caractérisation des poudres de BZBO.....	91
III.1.a. Diffraction des rayons X.....	92
III.1.b. Analyse thermique Différentielle (ATD)	93
III.2. Croissance de fibres cristallines de BZBO	95
III.3. Caractérisation des fibres de BZBO	97
III.3.a. Diffraction des rayons X et analyse thermique différentielle.....	97

III.3.b. Diffraction des rayons X en température	99
III.3.c. Spectroscopie Raman des fibres de BZBO	102
III.3.d. Microscopies optique et électronique (MEB).....	104
III.4. Recherche d'une interprétation des phénomènes observés	114
III.4.1. Vérification de la première hypothèse : réaction du liquide avec le creuset en Pt	115
1 / Croissance des fibres de BZBO par la technique LHPG.....	115
2/ Croissance des fibres par la technique μ -PD utilisant un creuset en or	119
3/ Caractérisation microstructurale	119
III.4.2. Vérification de l'hypothèse 2 : cristallisation de type péritectique.....	120
1/ Croissance de fibres par la technique μ -PD avec un gradient thermique axial faible	120
2/ Croissances de fibres μ -PD avec la plus faible vitesse possible	122
III.5. Conclusion	124
Références.....	126
Chapitre 4 : Borate de lanthane et de germanium(LBGO)	127
IV.1. Croissance des fibres cristallines de LBGO	128
VI.1.a. Caractérisation des poudres	128
1/ Diffraction des rayons X.....	128
2/ Analyse thermique différentielle (ATD)	130
IV.1.b Croissance de fibres cristallines de LBGO	130
IV. 2. Tirage à partir de flux à base de fluorure	131
IV.2.a. Flux LBGO-LiF.....	132
1/ Diagramme de phases.....	132
2/ Croissance des fibres cristallines de LBGO à partir de LiF	135
3/ Croissance à partir du mélange LiF-B ₂ O ₃	137
4/ Spectroscopie Raman.....	138
5/ Caractérisation microstructurale	139
6/ Analyse Raman des zones claires et sombres	141
7/ Analyse thermique différentielle	143
8/ Conclusion	144
IV.2.b. Flux LBGO-CaF₂.....	144
IV.2.c.Flux LBGO-NaF-B₂O₃.....	145
IV.3. Flux LBGO-LiBO₂.....	146
IV. 4. Flux LBGO-La₂O₃.....	148

IV.5. Conclusion.....	153
Références.....	155
Chapitre 5 : Fluoroborate de calcium et de baryum (BCBF)	157
V.1- Synthèse et caractérisation de BCBF	159
V.1.a. Diffraction des rayons X.....	159
V.1.b. Analyse thermique différentielle	160
V. 2. Croissance des fibres cristallines de BCBF	162
V.3. Caractérisation microstructurale	163
V.4. Conclusion	168
Références.....	169
Conclusion générale.....	171

Liste des figures

Figure I.1. Schématisation de diverses unités structurales des borates : (a) $[\text{BO}_3]^{3-}$, (b) $[\text{B}_3\text{O}_6]^{3-}$, (c) $[\text{B}_4\text{O}_9]^{6-}$, (d) $[\text{BO}_4]^{5-}$, (e) $[\text{B}_3\text{O}_7]^{5-}$.	14
Figure I.2. Exemple de dispositif de cristallisation par la méthode de Czochralski	18
Figure I.3. Dispositif de cristallisation par la méthode de Kyropoulos	19
Figure I.4. Dispositif de cristallisation par la méthode TSSG	20
Figure I.5. Structure de $\text{Bi}_2\text{ZnB}_2\text{O}_7$ vue suivant la direction $[001]$ (haut) et $[110]$ (bas).	22
Figure I.6. Analyse Thermique Différentielle de BZBO	24
Figure I.7. Cristaux de BZBO élaborés par la méthode TSSG	25
Figure I.8. Cristal obtenu par Li et coll. par la technique TSSG.	25
Figure I.9. Cristal de BZBO selon la direction $[100]$ (a) : cristal après croissance, (b) : morphologie	26
Figure I.10. Cristal de BZBO selon la direction $[001]$.	27
Figure I.11. Cristal de BZBO élaboré par la méthode de Czochralski.	27
Figure I.12. Autre cristal de BZBO élaboré par la méthode de Czochralski	28
Figure I.13. Fibres cristallines de BZBO élaborées par la technique μ -PD.	28
Figure I.14. Spectroscopie Raman du monocristal BZBO dans les configurations $y(\text{xx})y$, xyyx , $y(\text{zz})y$.	30
Figure I.15. Spectroscopie Raman du monocristal BZBO dans les configurations zxyz , zyxz .	30
Figure I.16. Spectroscopie Raman du monocristal BZBO dans les configurations yxzy , $y(\text{zx})y$	31
Figure I.17. Spectroscopie Raman du monocristal BZBO dans les configurations $\text{x}(\text{yz})\text{x}$, $\text{x}(\text{zy})\text{x}$	31
Figure I.18. Spectre de transmission de BZBO.	34
Figure I.19. Spectre de transmission de BZBO.	34
Figure I.20. Structure stillwellite du cristal LaBGeO_5 .	38
Figure I.21. Barreaux de cristal de LBGO élaborés par la méthode de Czochralski sous oxygène	39
Figure I.22. Cristal LBGO obtenu sous azote	39
Figure I.23. Spectre Raman du cristal LaBGeO_5	40
Figure I.24. Spectre de transmission optique du cristal de LaBGeO_5 (épaisseur 1mm) à 300K	41
Figure I.25. Spectre de transmission optique de LBGO (épaisseur : 0,65 mm) obtenu par la méthode de Czochralski	42
Figure I.26. $n_o, e(\lambda)$ du cristal optiquement positif LaBGeO_5 à 300K.	43

Figure I.27. Influence de la température sur la biréfringence de LBGO. La ligne en traits pleins correspond à un ajustement linéaire des valeurs au-delà de la transition ferro-paraélectrique.	44
Figure I.28. Variation avec la température des coefficients non linéaires d_{11} (a) et d_{31} (b) de LBGO	46
Figure I.29. Evolution avec la température des longueurs de cohérence des coefficients d_{11} (a) et d_{31} (b) de LBGO	47
Figure I.30. (a) Structure du cristal BCBF et (b) polyèdres de coordination des atomes Ba et Ca dans BCBF	49
Figure I.31. Groupes $[\text{BO}_3]^{3-}$ de BCBF dans le plan (001)	50
Figure I.32. Analyse thermique différentielle de BCBF au chauffage et au refroidissement . 51	
Figure I.33. Morphologie des cristaux BCBF élaborés sous différentes orientations : (a) germe d'orientation b , dimension du cristal $36 \times 27 \times 9 \text{ mm}^3$; (b) germe d'orientation c , dimension du cristal $39 \times 23 \times 12 \text{ mm}^3$	52
Figure I.34. Cristal de BCBF élaboré par la méthode de Czochralski	53
Figure I.35. Morphologie du cristal de BaCaBO_3F	53
Figure I.36. Spectre de transmission optique de BCBF	54
Figure I.37. Spectre de transmission optique de BCBF	55
Figure I.38. Courbes des indices de réfraction.....	56
Figure I.39. Angles d'accord de phase de type I et II en fonction de la longueur d'onde fondamentale	57
Figure I.40. Courbe calculée d'accord de phase de type I et II.....	57
Figure II.1. Traitement thermique utilisé pour la préparation de BZBO	68
Figure II.2. Traitement thermique utilisé pour la préparation de LBGO	68
Figure II.3. Traitements thermiques pour la préparation de $\text{BaCa}_2(\text{BO}_3)_2$ (a) et de BCBF (b)	70
Figure II.4. Illustration schématisée du principe de tirage par la technique μ -PD. (1) : liquide, (2) creuset, (3) Interface liquide-solide, (4) anneau de recuit, (5) cristal en croissance.	71
Figure II.5. Evolution dynamique de la goutte pendante en fonction du niveau du liquide, incluant les différentes phases intermédiaires d'équilibre.	72
Figure II.6. Schéma des conditions de croissance stable	73
Figure II.7. Appareillage μ -PD du laboratoire.....	74
Figure II.8. Creuset en platine muni d'un capillaire cylindrique.....	75
Figure II.9. Visualisation d'un tirage de fibre.....	76
Figure II.10. Ecran de contrôle du tirage développé sous LabView.....	76
Figure II.11. Système de chauffage laser associé à l'appareillage μ -PD.....	77
Figure II.12. Diffractomètre Philips X'pert Pro.....	78
Figure II.13. Microscopie optique « LEICA DM 4000 M ».....	79

Figure II.14. Principe du MEB	80
Figure II.15. Microscope électronique à balayage environnemental QUANTA FEG 200.....	80
Figure II.16. (a) Analyseur thermique Mettler Toledo TGA/SDTA 851°, (b) four de l'appareil.....	81
Figure II.17. Appareil SETARAM TGA 92-16.18.....	82
Figure II.18. Exemple d'une courbe d'ATD.....	82
Figure II.19. Représentation quantique et spectre Raman	84
Figure II.20. Différentes informations données par le spectre RAMAN (D'après Barbillat) .	85
Figure II.21. Micro-spectromètre Raman Labram ARAMIS Horiba Jobin Yvon.....	86
Figure III.1. Diffractogramme de rayons X théorique (en haut) et expérimental (en bas) sur poudre de BZBO ⁹	92
Figure III.2. Analyse thermique différentielle au chauffage des poudres de BZBO à une vitesse de 3°C/min.....	93
Figure III.3. Analyse thermique différentielle au refroidissement des poudres de BZBO à une vitesse 3°C/min	94
Figure III.4. Analyse thermique différentielle de BZBO avec une vitesse de chauffage et de refroidissement de 10°C/min ¹⁰	95
Figure III.5. Exemples de fibres cristallines de BZBO élaborées sous air à une vitesse de 12 mm/heure.....	96
Figure III.6. Examen microscopique d'une fibre de BZBO obtenue sous air à une vitesse de 4,2 mm/heure.....	96
Figure III.7. Examen des fibres cristallines de BZBO obtenues sous oxygène (a) et sous azote (b) à une vitesse de 4,2 mm/heure.....	97
Figure III.8. Diffractogramme de rayons X de fibres broyées de BZBO	98
Figure III.9. Analyse thermique différentielle au chauffage de fibres broyées de BZBO (vitesse de chauffage =10°C/min).....	98
Figure III.10. Diffractogrammes de rayons X de fibres de BZBO broyées au chauffage. ...	100
Figure III.11. Diffractogrammes de rayons X de fibres de BZBO broyées au refroidissement	101
Figure III.12. Spectre de diffusion Raman à température ambiante pour une fibre de BZBO	103
Figure III.13. Spectre Raman en surface d'une fibre de BZBO obtenues tous les 4 mm tout au long de l'axe de la fibre	104
Figure III.14. Microstructure du cœur des fibres de BZBO obtenues sous différentes atmosphères observée par microscopie optique	105
Figure III.15. Microstructure du cœur d'une fibre de BZBO tirée sous air, observée par microscopie électronique.....	106
Figure III.16. Différentes zones du cœur d'une fibre de BZBO analysées par microsonde EDS	106
Figure III.17. Diffractogramme de rayons X des poudres BZBO+15%B ₂ O ₃	108

Figure III.18. Analyse thermique différentielle au chauffage des poudres BZBO+15%B ₂ O ₃ (vitesse de chauffage = 3°C/min)	108
Figure III.19. Fibres de BZBO obtenues à différentes vitesses de tirage	110
Figure III.20. Fibre de BZBO obtenue avec une vitesse de tirage v= 4,2 mm/heure (a) et v= 3 mm/heure (b) observée par microscopie optique	111
Figure III.21. Spectres de diffusion Raman à température ambiante pour une fibre obtenue à partir du mélange BZBO+15%B ₂ O ₃ (en bleu) et pour une fibre de BZBO (en rouge).....	112
Figure III.22. Microstructure d'une fibre obtenue à partir du mélange BZBO+15%B ₂ O ₃ observée par microscopie électronique	113
Figure III.23. Différentes zones du cœur d'une fibre obtenue à partir du mélange BZBO+15%B ₂ O ₃ observées par microscopie électronique	113
Figure III.24. Principe de la technique LHPG	115
Figure III.25. Croissance des fibres de BZBO par la méthode LHPG	116
Figure III.26. Fibres de Bi ₂ ZnB ₂ O ₇ obtenues par LHPG avec une vitesse de tirage de 60 à 120 mm/h.....	116
Figure III.27. Spectre Raman d'une fibre obtenue par LHPG (courbe bleue) et d'une fibre de BZBO élaborée par la technique μ -PD (courbe rouge).....	117
Figure III.28. Fibres de BZBO obtenues par la technique LHPG à différentes vitesses	117
Figure III.29. Spectre Raman d'une fibre obtenue par LHPG avec une vitesse de 20 mm/h	118
Figure III.30. Image de microscopie optique de la fibre de BZBO tirée par LHPG à une vitesse de 20 mm/h.....	118
Figure III.31. Fibre de BZBO élaborée par la technique μ -PD en utilisant un creuset en or.....	119
Figure III.32. Microstructure du cœur des fibres de BZBO obtenues par LHPG (a) et par μ -PD en utilisant un creuset en or (b), observée par microscopie électronique	120
Figure III.33. Fibre de BZBO élaborée par μ -PD avec un faible gradient thermique.....	120
Figure III.34. Spectre Raman d'une fibre obtenue avec un faible gradient et une vitesse de 4,2 mm/h.....	121
Figure III.35. Microstructure du cœur de la fibre de BZBO obtenue par μ -PD avec un faible gradient thermique.....	121
Figure III.36. Microstructure du cœur de la fibre de BZBO obtenue par μ -PD avec une vitesse de 1,2 mm/h	122
Figure III.37. Fibre de BZBO élaborée par μ -PD avec une vitesse de 0,15 mm/h.....	123
Figure III.38. Spectre Raman d'une fibre obtenue avec un faible gradient et une vitesse de 0,15 mm/h.....	123
Figure IV.1. Diffractogrammes de rayons X sur poudre de LBGO : théorique (en haut) et expérimental (en bas)	129
Figure IV.2. Analyse thermique différentielle de LBGO avec une vitesse de chauffage et de refroidissement de 5°C/min.....	130
Figure IV.3. Creuset déformé lors du tirage	131

Figure IV.4. Fibre cristalline de LBGO	131
Figure IV.5. Diffractogrammes de rayons X des poudres de LBGO ; LBGO-LiF et LiF	132
Figure IV.6. Analyse thermique différentielle au chauffage du mélange LBGO-20%LiF (vitesse de chauffage = 5°C/min)	133
Figure IV.7. Diagramme binaire LBGO-LiF	134
Figure IV.8. Fibre cristalline élaborée à partir du mélange LBGO-80%LiF	135
Figure IV.9. Spectre Raman du cristal LaBGeO ₅	136
Figure IV.10. Spectres Raman de la fibre élaborée à partir du mélange LBGO-80%LiF et de la poudre de LBGO	136
Figure IV.11. Fibrés élaborées à partir des mélanges LBGO-40%LiF-10%B ₂ O ₃ (1) ; LBGO- 50%LiF-20%B ₂ O ₃ (2); LBGO-50%LiF-10%B ₂ O ₃ (3 et 5) et LBGO-50%LiF-7%B ₂ O ₃ (4). 137	137
Figure IV.12. Fibre élaborée par la technique μ -PD sous un flux d'oxygène à partir du mélange LBGO-50%LiF-7%B ₂ O ₃	138
Figure IV.13. Spectres Raman de la fibre élaborée à partir du mélange LBGO-50%LiF- 10%B ₂ O ₃ et de la poudre LBGO synthétisée.....	139
Figure IV.14. Microstructures des fibrés élaborées sous air (a) et sous oxygène (b) à partir du mélange LBGO-50%LiF-7%B ₂ O ₃ observées par microscopie électronique à balayage	140
Figure IV.15. Zones claires et sombres analysées par EDX.	140
Figure IV.16. Spectres Raman des zones claires et sombres de la fibre élaborée sous air à partir du mélange LBGO-50%LiF-10%B ₂ O ₃	142
Figure IV.17. Différents types d'écoulement induits par la convection thermo capillaire dans un creuset standard de μ -PD.....	143
Figure IV.18. Fibre élaborée à partir du mélange LBGO-40%CaF ₂	144
Figure IV.19. Spectres Raman de la fibre élaborée par la technique μ -PD à partir du mélange LBGO-40%CaF ₂ et de la poudre LBGO	145
Figure IV.20. Fibre élaborée par la technique μ -PD à partir du mélange LBGO-70%NaF- 5%B ₂ O ₃	145
Figure IV.21. Spectre de la fibre élaborée par la technique μ -PD à partir du mélange LBGO- 70%NaF-5%B ₂ O ₃	146
Figure IV.22. Fibrés élaborées par la technique μ -PD à partir des mélange LBGO-54%LiBO ₂ (a) et LBGO-40%LiBO ₂ (b).	147
Figure IV.23. Spectres Raman de la fibre élaborée par la technique μ -PD à partir du mélange LBGO/LiBO ₂ et de la poudre LBGO	147
Figure IV.24. Diagramme de phases du système binaire La ₂ O ₃ -B ₂ O ₃	148
Figure IV.25. Diagramme de phases du système binaire La ₂ O ₃ -GeO ₂	149
Figure IV.26. Tracé du diagramme ternaire La ₂ O ₃ -B ₂ O ₃ -GeO ₂ envisagé	150
Figure IV.27. Diffractogrammes des poudres de LBGO, La ₂ O ₃ et des mélanges LBGO-x% La ₂ O ₃ (x=12, 16, 20 et 24%)	151
Figure IV.28. Courbe ATD du mélange LBGO-16%La ₂ O ₃	152

Figure V.1. Comparaison du diffractogramme de rayons X sur poudre de BCBF obtenu (en bas) avec celui de la littérature (en haut) ³	160
Figure V.2. Analyse thermique différentielle au chauffage des poudres de BCBF à une vitesse de 5°C/min.....	161
Figure V.3. Analyse thermique différentielle au chauffage et au refroidissement de BCBF à une vitesse de 10°C/min.....	161
Figure V.4. Fibre de BCBF élaborée sous air à une vitesse de 12 mm/h.....	162
Figure V.5. Fibre de BCBF élaborée sous air à une vitesse de 4,2 mm/h.....	163
Figure V.6. Fibre de BCBF élaborée sous air à une vitesse de 2,4 mm/h.....	163
Figure V.7. Microstructure du cœur d'une fibre de BCBF tirée à une vitesse de 12mm/h, observée par microscopie électronique	164
Figure V.8. Microstructure du cœur d'une fibre de BCBF tirée à une vitesse de 4,2 mm/h, observée par microscopie électronique	165
Figure V.9. Microstructure du cœur d'une fibre de BCBF tirée à une vitesse de 2,4 mm/h, observée par microscopie électronique	165
Figure V.10. Les différentes zones du cœur d'une fibre de BCBF obtenue à une vitesse 2,4 mm/h, analysées par EDX	166
Figure V.11. Zone très claire observée dans le cœur d'une fibre de BCBF	167
Figure V.12. Spectre EDS de la zone EDS2 indiquée dans la figure V.11	167

Liste des tableaux

Tableau I.1. Propriétés cristallographiques et physiques de différents cristaux de borates....	15
Tableau I.2. Coordonnées atomiques et paramètres d'agitation thermique de $\text{Bi}_2\text{ZnB}_2\text{O}_7$	22
Tableau I.3. Fréquences et différents mode de vibrations du réseau $\text{Bi}_2\text{ZnB}_2\text{O}_6$	33
Tableau I.4. Indices de réfraction du cristal $\text{Bi}_2\text{ZnB}_2\text{O}_7$	35
Tableau I.5. Equations de Sellmeier de cristaux BZBO élaborés par différentes techniques de croissance	36
Tableau I.6. Coordonnées des atomes dans la maille élémentaire du cristal LaBGeO_5	38
Tableau I.7. Indices de réfraction du cristal LaBGeO_5	43
Tableau I.8. Coefficients non linéaires et longueurs de cohérence pour la GSH pour LaBGeO_5 à 300 K et $\lambda=1,064 \mu\text{m}$	45
Tableau I.9. Longueurs de cohérence de LBGO.....	48
Tableau I.10. Coordonnés atomiques et paramètres d'agitation thermique de BaCaBO_3F	49
Tableau II.1. Composés utilisés pour la préparation des matériaux source.....	67
Tableau III.1. Températures des pics de l'analyse thermique du composé $\text{Bi}_2\text{ZnB}_2\text{O}_3$	94
Tableau III.2. Températures des pics de l'analyse thermique de fibres broyées de BZBO ...	99
Tableau III.3. Résultats de l'analyse élémentaire des fibres de BZBO broyées	102
Tableau III.4. Résultats de l'analyse par microsonde EDS des zones EDS 4, EDS 5 et EDS 6 de la figure III.17.....	107
Tableau III.5. Températures des pics de l'analyse thermique de poudre de $\text{BZBO}+15\%\text{B}_2\text{O}_3$	109
Tableau III.6. Pourcentages atomiques des éléments des zones EDS1 et EDS2	113
Tableau III.7. Résultats des différents essais de croissance des fibres de BZBO	125
Tableau IV.1. Résultats des ATD des mélanges LBGO-%LiF	134
Tableau IV.2. Résultats de l'analyse élémentaire effectuée par EDX des zones EDS1 et EDS2 de la figure IV.15.....	141
Tableau IV.3. Résultats de l'analyse thermique de la poudre LBGO-50%LiF-7% B_2O_3	143
Tableau IV.4. Résultats des deux études bibliographiques sur les diagrammes de phases binaires $\text{La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ ¹⁹ et $\text{La}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$	150
Tableau IV.5. Résultats de l'ATD des mélanges LBGO-% La_2O_3	152
Tableau IV.6. Résultats des différents essais de croissance à partir des différents flux	154
Tableau V.1. Pourcentages atomiques des éléments détectés dans les zones EDS1 et EDS2 de la figure V.11.....	166

Introduction

De nombreux milieux matériels peuvent conduire à la génération d'un rayonnement laser, depuis les gaz jusqu'aux solides en passant par les liquides. Depuis la découverte du premier laser en 1960 par Maiman¹, le nombre d'applications des lasers ne cesse de s'accroître dans différents domaines tels que la recherche, les télécommunications, la médecine², l'usinage³.... Pour satisfaire tous ces besoins, la longueur d'onde de l'émission laser doit couvrir un large domaine de l'infrarouge à l'ultraviolet en passant par le visible⁴. Mais toutes ces longueurs d'onde ne sont pas facilement accessibles.

Pour leur grande diversité et donc pour la variété des longueurs d'onde accessibles, pour leurs puissances d'émission, leur sécurité, les possibilités de miniaturisation, de maintenance et de fiabilité, les lasers à solides ou à fibres, voire à fibres cristallines, constituent une famille de lasers très étudiés actuellement et de plus en plus utilisés dans les dispositifs. Pour l'obtention de longueurs d'onde non directement accessibles par émission directe, il est alors possible d'utiliser des cristaux ayant des propriétés optiques non-linéaires (ONL) permettant la conversion de fréquence des rayonnements lasers. Grâce à ces matériaux, dans des configurations opto-géométriques particulières d'accord de phase, il est possible, à partir d'un seul laser, d'obtenir la génération de second harmonique (doublage de fréquence) ou toute une plage continue de longueurs d'ondes en utilisant le phénomène d'oscillation paramétrique (OPO). Il est alors possible d'envisager des dispositifs laser solides émettant dans le visible (bleu, vert ou rouge), voire dans l'ultraviolet. Les contraintes liées au cristal non linéaire utilisé imposées par cette technique d'émission sont nombreuses. En effet, un bon cristal optique non linéaire doit avoir les propriétés suivantes :

- Etre optiquement transparent au rayonnement laser incident et converti,
- Posséder des coefficients non linéaires élevés,
- Avoir un seuil de dommage optique élevé,
- Etre chimiquement stable,
- Avoir des dimensions suffisantes pour être taillé suivant l'orientation d'accord de phase.

Dans le but de trouver de nouveaux matériaux pour la conversion de fréquences dans le bleu et l'UV, les plus gros efforts se sont orientés vers des cristaux à base de borate. Nombre de ces composés possèdent les propriétés d'un bon matériau optique non linéaire et un seuil d'endommagement important dans l'UV. La recherche et le développement des

matériaux borates dans le domaine de l'optique non linéaire, ont permis depuis 30 ans, la réalisation de dispositifs lasers solides UV générant des puissances moyennes de l'ordre de la dizaine de watts aux longueurs d'onde 355 nm et 266 nm. Cependant, la plupart des matériaux borates élaborés présentent quelques limitations telles que l'hygroscopicité et la difficulté de croissance souvent liée à un comportement non-congruent à la fusion.

Les techniques de croissance de monocristaux sont limitées à quelques méthodes, à cause de la complexité des systèmes et du coût élevé des appareillages. On peut noter dans la littérature la croissance de cristaux de borates quasi-exclusivement par les méthodes de Czochralski et de Kyropoulos. Par ailleurs, les opérations de découpage et de polissage des cristaux massifs peuvent être complexes et très difficiles à cause de la rigidité et de la fragilité des monocristaux. Ainsi la production directe de cristaux miniatures de bonne qualité, de taille et d'orientation bien déterminées, limitant les opérations post-croissance, ne peut être qu'un avantage dans le développement de l'ingénierie moderne gouvernée par une miniaturisation de plus en plus poussée des dispositifs. Dans ces conditions, le développement des fibres monocristallines de compositions bien contrôlées est à la base d'une nouvelle génération de cristaux.

Nous possédons au laboratoire LMOPS un équipement de croissance de fibres cristallines basée sur la technique de la micro-goutte pendante (μ -PD). Cette technique possède de nombreux avantages associés, à savoir : gradients de température contrôlés au niveau de l'interface solide liquide, coefficients de ségrégation pratiquement égaux à l'unité en raison des vitesses de tirage élevées, forme des fibres contrôlable, bonne qualité cristalline.... Ces caractéristiques permettent d'utiliser la μ -PD pour la croissance de composés à fusion congruente, la croissance de cristaux de solution solide homogène et la croissance en solution ou flux de composés à fusion non congruente.

Ce travail de recherche, effectué au sein de l'antenne délocalisée du LMOPS à Saint-Avold, est consacré à la croissance et à la caractérisation de fibres cristallines à base de borate pour la conversion de lumière dans le domaine V-UV. Dans le cadre de mon travail de thèse, nous avons particulièrement étudiés les fibres cristallines de:

- borate de zinc et de bismuth $\text{Bi}_2\text{ZnB}_2\text{O}_7$ (BZBO)
- borate de lanthane et de germanium LaBGeO_5 (LBGO)
- fluoroborate de baryum et de calcium BaCaBO_3F (BCBF)

élaborées par la technique de la micro-goutte pendante (μ -PD) et analysées par différentes techniques de caractérisation.

Les trois matériaux étudiés, BZBO, LBGO et BCBF sont des matériaux non hygroscopiques et à fusion congruente^{5,6,7,8,9,10}. BZBO présente une efficacité de conversion de fréquence quatre fois supérieure à celle de KDP¹¹. LBGO est un matériau ferro-pyroélectrique¹², il offre la possibilité de quasi accord de phase et peut remplacer le cristal BBO, mais sans ses inconvénients. Les deux matériaux LBGO et BCBF ont un seuil d'absorption dans l'UV de, respectivement, 190 et 220 nm^{13,14}.

Ce mémoire présente les résultats obtenus. Il est découpé en cinq chapitres principaux. Dans le premier chapitre, je présente un état de l'art des principales caractéristiques et propriétés optiques des borates, en général et plus particulièrement de ceux que nous avons envisagé d'étudier pendant ces trois années de thèse. Dans ce chapitre, je décris également les techniques les plus utilisées pour la croissance de ces matériaux. Les protocoles de croissance cristalline des trois matériaux BZBO, LBGO et BCBF seront détaillés ainsi que les caractérisations chimiques et optiques des cristaux obtenus.

Dans la deuxième partie, j'expose le principe et le protocole de la technique de la micro-goutte pendante utilisée pour la croissance des borates sous forme de fibre monocristalline. Les différentes techniques de caractérisations structurale, microstructurale et spectroscopique employées au cours de ce travail font l'objet également de ce chapitre.

Le troisième chapitre est dédié aux résultats expérimentaux de la croissance et de la caractérisation des fibres de BZBO. Une étude détaillée des conditions de croissance de ce matériau a été développée afin de déterminer l'origine de la coloration et de la microstructure observée lors de travaux exploratoires antérieurs menés au laboratoire.

Le quatrième chapitre est consacré à la croissance de LBGO. En raison de la viscosité très importante du matériau à l'état liquide, la croissance de fibres n'a pu être envisagée que grâce à l'utilisation d'un flux.

Enfin le dernier chapitre se rapporte au matériau BCBF. Les résultats sur les premiers essais de croissance et premières caractérisations des fibres de BCBF sont présentés.

Enfin, ce manuscrit se termine par une conclusion générale sur les travaux effectués et résultats que j'ai obtenus depuis trois ans sur les fibres cristallines de ces matériaux de la famille des borates, sur l'analyse critique de l'utilisation de la technique de la micro-goutte pendante pour leur croissance et sur les perspectives offertes par ce travail.

Références

- ¹ T.H. Maiman, *Nature*, 1987 (1960) 493-494
- ² R. Ignatius, M. Ignatius, *Laser Focus World*, 34 (1998) 139-143
- ³ B. Craig, *Laser Focus World* 34(9)(1998)
- ⁴ F. Mougél, thèse : Les oxoborates de calcium et de terres rares (tr) $\text{Ca}_4\text{trO}(\text{BO}_3)_3$. Une nouvelle famille de matériaux a fonctions multiples pour l'optique : croissance cristalline, propriétés non linéaires et laser, université paris VI (1999)
- ⁵ F. Li, X. Hou, S. Pan and X. Wang, *Chem. Mater*, 21 (2009) 2846-2850
- ⁶ F. Li, S. Pan, X. Hou, Z. Zhou, *J. Cryst. Growth*. 312 (2010) 2383-2385
- ⁷ N. Li, P. Fu, Y. Wu, J. Zhang, *J. Cryst. Growth*, 311 (2009) 3476-3478
- ⁸ V.N. Sigaev, S.Yu. Stevanovitch, P.D. Sarkisov, E.V. Lopatina, *Mater. Sci. Eng. B* 32 (1995) 17-23
- ⁹ E.L. Belokonova, B.V. Mill, A. V. Bustashin, A. A. Kaminskii, *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Neorg. Mater.* 27 (1991) 556
- ¹⁰ K.Xu, P.Loiseau, G.Aka, *J. Cryst. Growth* 311(2009) 2508-2512
- ¹¹ X. Su, Y. Wang, Z. Yang, X. Huang, S. Pan, F. Li, M. Lee, *J. Phys. Chem.C* 117 (2013) 14149-14157
- ¹² S. Yu. Stefanovich, B.V. Mill, A. V. Bustashin, *Crystallografiya*, 37 (1992) 671
- ¹³ S.Miyazawa, T.Kanamori, S. Ichikawa, H.Nakae, *Cz-growth of Ferroelectric LaBGeO₅ Single Crystals* (2011)
- ¹⁴ X. Wang, G. Zhang, Y. Zhao, F. Fan, H. Liu, P. Fu, *Opt. Mater.* 29 (2007) 1658-1661

Chapitre 1 : Eléments bibliographiques

La finalité de mon travail de thèse est de développer de nouveaux matériaux pour l'optique, en particulier pour les applications dans l'UV. Parmi ces applications, l'émission des raies lasers dans l'UV profond correspond à un objectif motivant de nombreuses recherches de par le monde.

Afin d'introduire les matériaux que j'ai étudiés, en particulier les cristaux optiques non linéaires pour l'UV, je commencerai donc par présenter, en quelques phrase les lasers et les techniques d'émission associées. Le mot LASER est l'acronyme de "Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation". Les lasers sont des dispositifs émettant de la lumière très cohérente, de très haute monochromaticité et extrêmement directionnelle.

L'invention du LASER en 1960 par le physicien américain Théodore Maiman, en utilisant un cristal de rubis (Cr^{3+} dans Al_2O_3) comme milieu actif, a engendré des avancées marquantes dans les domaines de la science et de la technologie.

Les systèmes laser émettant dans l'UV et dans le visible ont suscité un fort intérêt du fait de leurs nombreuses applications qui ne cessent de s'étendre dans différents domaines. Dans l'industrie manufacturière, les lasers sont utilisés pour leur puissance et leur précision comme procédés de marquage de plastique¹, soudage, découpage et perçage. En informatique, les diodes laser émettant autour de 405 nm permettent le stockage et la lecture des données sur des supports optiques numériques comme les CD et DVD^{2,3}. Les lasers se sont également imposés comme un outil essentiel pour le micro-usinage de précision, dans la photolithographie¹ et dans le domaine des télécommunications. Enfin, dans le domaine médical, les applications des lasers sont nombreuses, notamment en ophtalmologie^{4,5} pour le traitement de la myopie et de la cataracte.

Pour l'émission dans l'UV, les premiers lasers utilisés ont été les lasers à gaz excimères, sources UV à émission directe, (XeCl , KrF , ArF et F_2 émettant respectivement à 351, 248, 193 et 157 nm) utilisant des gaz corrosifs dans des tubes à décharge sous haute tension. Ces lasers sont encombrants et nécessitent un refroidissement par eau important ainsi qu'une maintenance régulière et coûteuse. Dans le but de les remplacer, de gros efforts en recherche s'orientent vers des lasers à solides offrant des avantages incontestables: meilleure qualité de faisceau, durées de vie potentiellement plus longues, coûts d'utilisation plus faibles et miniaturisation des dispositifs.

I.1. Laser à solide

La possibilité d'obtenir une émission laser dans l'UV par des solides a toujours été limitée par la disponibilité de cristaux possédant des raies d'émission intenses dans cette plage de longueur d'onde (plus courte que le visible) et stables en température. Récemment, des cristaux permettant l'émission directe ont été étudiés et ont donné naissance à des lasers émettant dans le bleu et dans le proche UV. On notera particulièrement les cristaux à base de GaN purs ou dopés aluminium et/ou indium par exemple, permettant ainsi des émissions de 350 nm jusqu'à 290 nm. C'est d'ailleurs en 2014 que le prix Nobel de physique a récompensé les trois chercheurs (Isamu Akasaki, Hiroshi Amano et Shuji Nakamura) à l'origine de ces résultats. Dès 1989, Akasaki et Amano ont amélioré le procédé de croissance du nitrure de gallium sur du saphir^{6,7}. Ils ont effectué des "dopages" avec du silicium et du magnésium, ce qui a permis d'obtenir une première diode qui émettait dans l'ultra-violet. Puis, en 1991, Nakamura a industrialisé le procédé en rajoutant un autre matériau, de l'indium. Néanmoins, la difficulté relative à l'émission directe reste la stabilité des lasers et la puissance que cette émission directe peut fournir. Même si actuellement des progrès pour augmenter la puissance sont en cours, l'application principale de ces émetteurs directs est la réalisation de diodes électroluminescentes dont l'association permet d'obtenir la lumière blanche.

Pour augmenter la puissance disponible aux longueurs d'onde de l'UV et émettre à des longueurs d'onde encore plus courtes, la seule méthode actuelle avec des lasers solides est l'utilisation du phénomène de conversion de fréquences. Dans ce contexte, les lasers à solides sont des dispositifs dotés de cristaux optiques non-linéaires (ONL) placés en cascade, générant des sommes de fréquence à partir d'une émission laser fondamentale située généralement dans le proche IR ($\lambda \sim 1 \mu\text{m}$). Ainsi, par exemple, la longueur d'onde fondamentale ($\lambda = 1064 \text{ nm}$) d'un laser Nd:YAG sera d'abord convertie en second harmonique (GSH, 2ω , $\lambda=532 \text{ nm}$), puis de nouveau doublée par un autre cristal pour obtenir un rayonnement dans l'UV (4ω , $\lambda=266 \text{ nm}$). On peut également envisager tout d'abord un triplement de fréquence (3ω , $\lambda=355 \text{ nm}$), suivi d'une conversion (5ω , $\lambda=213 \text{ nm}$) ou bien, la somme de fréquences entre la fondamentale et sa fréquence triplée ($\omega+3\omega$, $\lambda=266 \text{ nm}$).

Les cristaux optiques non linéaires générant de manière efficace une lumière UV et visible sont donc importants pour la réalisation des lasers solides de haute puissance. Ainsi, pour une conversion de fréquence laser efficace, les cristaux optiques non linéaires doivent avoir des propriétés telles que⁸: (1) un coefficient non linéaire d_{eff} élevé, (2) une biréfringence

adéquate, (3) une large fenêtre de transparence depuis le domaine IR/visible jusqu'à l'UV, (4) un seuil de dommage optique élevé, (5) une bonne stabilité chimique (absence d'hygroscopicité), et (6) de bonnes propriétés thermomécaniques.

I.2. Cristaux optiques non linéaires

Depuis la découverte de la génération de second harmonique (GSH), de nombreux cristaux ont été synthétisés. Les premiers cristaux élaborés étaient des cristaux ayant des liaisons P-O, I-O et Nb-O tels que le dihydrogénophosphate d'ammonium $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (ADP) et ses isomorphes (KH_2PO_4 (KDP)^{9,10}, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{AsO}_4$ (ADA),...), l'iodate de lithium LiIO_3 ^{11,12}, le niobate de lithium LiNbO_3 (LN)¹³. Avec l'augmentation du nombre d'applications dans l'UV et donc l'intérêt grandissant pour des dispositifs optiques non linéaires performants, la recherche pour des cristaux performants s'est intensifiée et de nouveaux cristaux avec des liaisons B-O sont étudiés. Ces derniers cristaux sont reconnus pour leurs nombreuses propriétés qui sont uniques et parfois supérieures aux autres types de matériaux telles que la capacité de conversion, le seuil de dommage optique élevé, et la large zone de transparence^{5,8,14}. Compte-tenu de ces propriétés intéressantes pour la conversion de fréquences, nous avons focalisé notre travail sur l'étude des matériaux possédant des liaisons B-O : les 'borates'.

I.2.a. Les borates : histoire

Le premier cristal de borate décrit pour la génération d'un rayonnement UV était $\text{KB}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ¹⁵. Cependant, la recherche intense sur des cristaux à base de borate n'a été lancée qu'après le développement de $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ (BBO) par Chen et coll. dans les années 1980¹⁶. Après BBO, le professeur C.T.Chen et son équipe ont mis au point plusieurs cristaux de la famille des borates comme LiB_3O_5 (LBO)¹⁷, $\text{KBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$ (KBBF)¹⁸ et $\text{Sr}_2\text{Be}_2\text{BO}_7$ (SBBO)¹⁹. Par la suite, de nombreuses recherches ont été menées sur l'étude et l'élaboration de nouveaux borates pour la conversion de fréquence comme CsB_3O_5 (CBO), $\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$ (CLBO)^{20,21,22}, $\text{YCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ (YCOB)^{23,24}, $\text{Gd}_x\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ (GdYCOB)^{25,26}, $\text{K}_2\text{Al}_2\text{B}_2\text{O}_7$ (KABO)^{27,28} et $\text{Ca}_5(\text{BO}_3)_3\text{F}$ ⁵ (CBF). Egalement, le tétraborate de lithium $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (LTB)^{29,30} a été signalé comme ayant un potentiel pour la génération de lumière UV en plus de ses applications dans les ondes acoustiques de surface (OAS).

I.2.b. Propriétés optiques des borates

Les propriétés optiques des cristaux à base de borate sont étroitement liées à la structure des groupes anioniques contenant le bore. L'atome de bore ayant la configuration électronique $1s^2 2s^2 2p^1$ (3 électrons de valence placés dans quatre orbitales de valence), peut s'hybrider pour créer des structures sp^2 et sp^3 . Les atomes de bore d'hybridation sp^2 se lient à 3 atomes d'oxygène et forment des unités ou groupes $[BO_3]^{3-}$ de structure trigonale bidimensionnelle alors que les atomes d'hybridation sp^3 en se liant à 4 atomes d'oxygène forment des structures tétraédriques tri-dimensionnelles d'unités $[BO_4]^{5-}$. Ces deux groupes ($[BO_3]^{3-}$, $[BO_4]^{5-}$) sont les unités structurales de base des différents cristaux de borates. Ils peuvent former des organisations particulières en anneaux tel que $[B_3O_6]^{3-}$, $[B_3O_7]^{5-}$... La figure I.1 présente un schéma de quelques groupements structuraux de borates³¹.

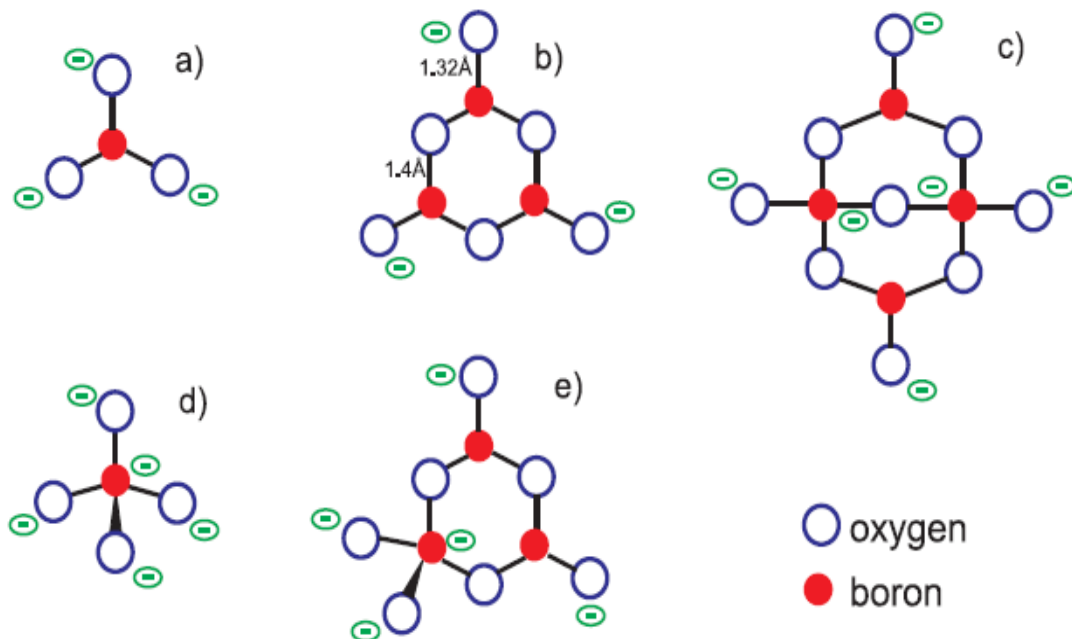


Figure I.1. Schématisation de diverses unités structurales des borates : (a) $[BO_3]^{3-}$, (b) $[B_3O_6]^{3-}$, (c) $[B_4O_9]^{6-}$, (d) $[BO_4]^{5-}$, (e) $[B_3O_7]^{5-}$.

Comme les deux unités structurales de base sont non-centrosymétriques, la plupart des borates existants ne présentent pas de centre d'inversion et sont par conséquent utilisables pour des applications d'optique non linéaire du deuxième ordre. Le tableau I.1 présente les propriétés structurales et physiques de différents cristaux de borate⁸.

Tableau I.1. Propriétés cristallographiques et physiques de différents cristaux de borates⁸

Cristaux	Groupe d'espace	Domaine de transparence [nm]	Coefficient non linéaire [pm/V]	Birefringence Δn	GSH le plus court [nm]	Unité structurale de base
β-BaB₂O₄ (BBO)	R 3c	190-3300	$d_{11}= 1,844$	0,12 à 1064 nm	205	[B ₃ O ₆] ³⁻
LiB₃O₅ (LBO)	Pna 2 ₁	160-2600	$d_{31}= 0,94$ $d_{32}= 1,13$ $d_{33}= 0,256$	0,04 à 1064 nm	277	[B ₃ O ₇] ⁵⁻
CsB₃O₅ (CBO)	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	167-3400	$d_{14}= 0,863$	0,053 à 1064 nm	273	[B ₃ O ₇] ⁵⁻
KBe₂BO₃F₂ (KBBF)	R 32	155-3660	$d_{11}=0,8$	~0,072 à 589 nm	185	[BO ₃] ³⁻
Sr₂Be₂BO₇ (SBBO)	P 6 ₃	155-3780	$d_{15}\sim 2$	~0,062 A 589 nm	200	[BO ₃] ³⁻
CsLiB₆O₁₀ (CLBO)	I 42 d	180-2750	$d_{36}= 0,95$	0,050 0 1064 nm	237	[B ₃ O ₇] ⁵⁻

Selon la théorie du groupe anionique^{32,33,34,35,36}, les propriétés optiques non linéaires macroscopiques des matériaux telles que les coefficients ONL et l'absorption ou la transparence sont calculées en se basant sur les propriétés microscopiques des molécules. Les coefficients ONL des cristaux de borate dépendent de la contribution non linéaire intrinsèque

des liaisons B-O. Ils sont reliés à la susceptibilité non linéaire gouvernée par l'aptitude qu'ont les électrons pour réagir à l'influence d'un champ électrique externe.

Les cristaux de borate construits sur l'unité de base $[\text{B}_3\text{O}_6]^{3-}$ ont une susceptibilité non linéaire plus forte que les cristaux formés à partir des groupements anioniques $[\text{B}_3\text{O}_7]^{5-}$ et $[\text{BO}_3]^{3-}$. Ceci peut s'expliquer par le fait que le groupement $[\text{B}_3\text{O}_6]^{3-}$ ayant une structure hexagonale plane, il possède le système π conjugué le plus fort offrant une grande polarisabilité des électrons et donc une forte susceptibilité non linéaire. Cependant, le seuil d'absorption UV des matériaux borates contenant l'unité $[\text{B}_3\text{O}_6]^{3-}$ (par exemple BBO) est situé à une longueur d'onde plus longue que ceux construits à partir des groupes $[\text{B}_3\text{O}_7]^{5-}$ tels que LBO, CBO, et CLBO du fait que les orbitales π conjuguées du plan $[\text{B}_3\text{O}_6]^{3-}$ tendent à déplacer le seuil d'absorption UV vers le rouge³³.

Le passage d'un des atomes de bore dans $[\text{B}_3\text{O}_6]^{3-}$ de l'hybridation sp^2 à l'hybridation sp^3 correspond à la formation d'un groupe cyclique bidimensionnel $[\text{B}_3\text{O}_7]^{5-}$. Le système orbital π conjugué est donc affaibli entraînant une diminution de l'anisotropie (biréfringence) et une diminution de la susceptibilité non linéaire d'ordre 2. Ainsi, le seuil d'absorption UV est décalé de 160 à 170 nm.

Le plus petit groupement anionique $[\text{BO}_3]^{3-}$ a la biréfringence la plus faible. Lorsque ses oxygènes terminaux se lient aux cations, le seuil d'absorption peut descendre dans l'UV. Le groupement $[\text{BO}_4]^{5-}$, possédant une configuration spatiale tridimensionnelle, a la plus petite susceptibilité non linéaire parmi les différents groupements anioniques⁸.

Les susceptibilités non linéaires et les largeurs des bandes interdites des groupes anioniques sont donc classées comme suit³⁵ :

$$\chi^{(2)} [(\text{B}_3\text{O}_6)^{3-}] \approx \chi^{(2)} [(\text{B}_3\text{O}_7)^{5-}] > \chi^{(2)} [(\text{BO}_3)^{3-}] \gg \chi^{(2)} [(\text{BO}_4)^{5-}]$$

avec $\chi^{(2)}$: susceptibilité non linéaire d'ordre 2.

$$\Delta\text{Eg} [(\text{BO}_4)^{5-}] > \Delta\text{Eg} [(\text{BO}_3)^{3-}] \approx \Delta\text{Eg} [(\text{B}_3\text{O}_7)^{5-}] > \Delta\text{Eg} [(\text{B}_3\text{O}_6)^{3-}]$$

avec ΔEg : largeur de la bande interdite.

I.2.c. Techniques de croissance cristalline des borates

Le choix de la technique de croissance est conditionné par la nature et le type de fusion du cristal à élaborer. Le composé est dit à fusion congruente si la composition de la phase liquide et de la phase solide en équilibre sont identiques. Dans ce cas, la croissance peut être initiée directement à partir du matériau fondu par différentes techniques telles que la méthode de Czochralski, Kyropoulos, Bridgman..... Le matériau peut aussi se décomposer

avant la fusion (décomposition péritectique) et celle-ci n'est donc plus congruente. La cristallogénèse de ce type de composés nécessite alors l'utilisation d'un flux (ajout d'un composé différent) afin d'obtenir, dans le nouveau système ainsi formé, un large domaine de cristallisation du matériau, situé à température inférieure à celle de décomposition et de cristalliser le matériau désiré. Dans les paragraphes suivants, nous décrivons les techniques les plus utilisées pour élaborer les cristaux de type borate.

1/ Méthode de tirage Czochralski

La cristallogénèse par tirage Czochralski est une des méthodes industrielles les plus employées. Elle a été inventée par Jan Czochralski en 1916^{37,38}. Cette méthode permet d'obtenir des cristaux de grande dimension et de bonne qualité optique. Plusieurs matériaux à base de borate ont été élaborés par cette méthode tels que : β -BaB₂O₄³⁹, YCa₄O(BO₃)₃²³, La₂CaB₁₀O₁₉⁴⁰.... Cette technique est adaptée pour les matériaux à fusion congruente.

Dans cette méthode, la poudre source des cristaux est placée dans un creuset en platine (pour les matériaux ayant un point de fusion inférieur à 1500°C) ou en iridium ($T_{\text{fusion}}=2446^{\circ}\text{C}$) et chauffée par induction jusqu'à fusion. Le creuset choisi doit être chimiquement inerte vis-à-vis du matériau fondu. Un germe monocristallin (ou à défaut une tige d'iridium), fixé sur une tige en alumine animée d'un mouvement de rotation et de translation, est amené au-dessus de la surface du bain fondu, avec lequel il est mis en contact. Le liquide remonte par capillarité le long du germe et reste accroché, créant ainsi une interface triple liquide/solide/gaz. Ensuite, le germe est tiré lentement (vitesse de rotation de l'ordre de 1mm/h) vers le haut pour obtenir un monocristal. Afin de limiter les pertes de chaleur et contrôler les gradients thermiques, des réfractaires enveloppent le creuset et le cristal au cours de la croissance (figure I.2).

La technique Czochralski est adaptée à une grande diversité de matériaux. De plus, la croissance se passe en surface libre ce qui permet d'obtenir des cristaux de grande taille.

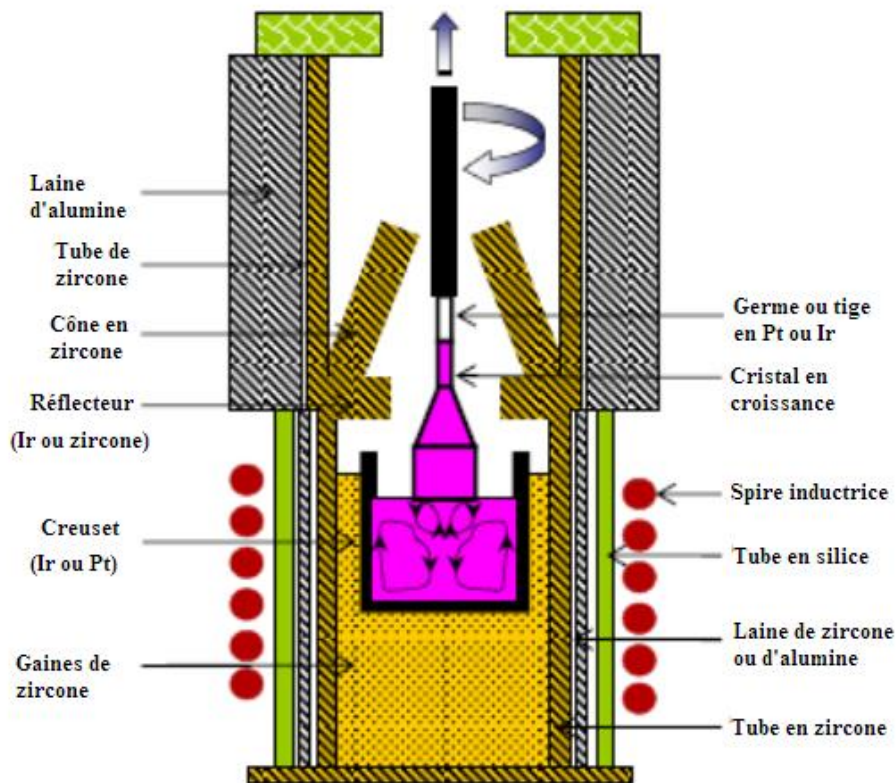


Figure I.2. Exemple de dispositif de cristallisation par la méthode de Czochralski⁴¹

2/ Méthode de croissance Kyropoulos

On relève dans la bibliographie plusieurs publications sur la croissance de cristaux à base de borate comme $\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$ ^{20,21}, BiB_3O_6 ⁴², $\text{Bi}_2\text{ZnB}_2\text{O}_7$ ⁴³ (BZBO) par la méthode Kyropoulos. Cette technique (inventée en 1926) est utilisée pour la production des cristaux de grand diamètre (lentilles, prismes..). Le procédé Kyropoulos est une variante du procédé Czochralski. La différence entre ces deux techniques réside dans le fait qu'après démarrage de la croissance, le mouvement vertical du germe est stoppé et la croissance est ensuite réalisée par une diminution lente et progressive de la température du bain en jouant sur la production de chaleur par le générateur à haute fréquence. La figure I.3 donne un schéma de l'appareillage utilisé pour cette technique. Dans cette technique, les gradients thermiques sont plus faibles que dans la méthode de Czochralski, ce qui est intéressant pour les matériaux sensibles aux variations de température et sujets aux fractures.

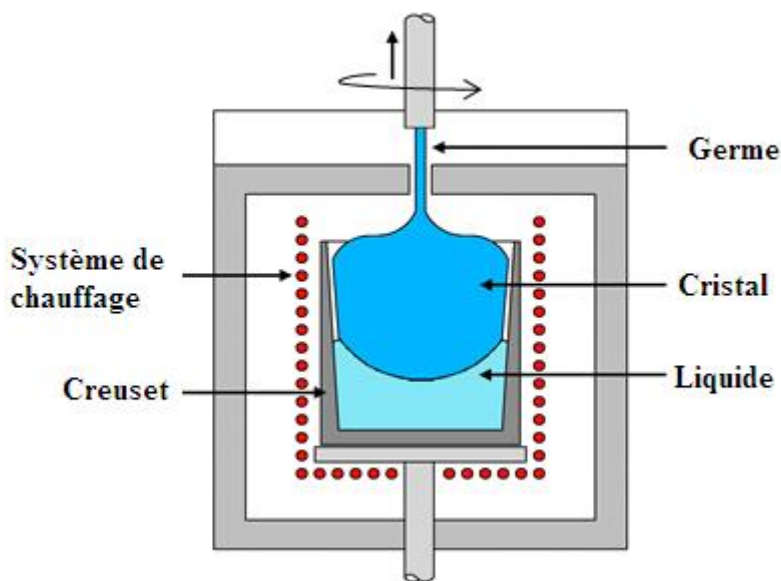


Figure I.3. Dispositif de cristallisation par la méthode de Kyropoulos⁴⁴

3/ Méthode de cristallogenèse en flux

La méthode de croissance en flux est utilisée pour la croissance des monocristaux présentant (1) une fusion non congruente (décomposition à la température de fusion), (2) une transition cristallographique à haute température, (3) une température de fusion très élevée, (4) une tension de vapeur très forte de la phase fondue. La cristallogenèse en flux permet d'obtenir des cristaux à une température au-dessous du point de fusion. Le flux ajouté a pour rôle de diminuer la température de fusion et de former un diagramme de phases de type eutectique avec le matériau source du cristal. L'étude expérimentale du diagramme de phases binaire (composé à cristalliser-flux) est basée sur la caractérisation par diffraction des rayons X et l'analyse thermique différentielle des mélanges de ces deux phases. La difficulté principale de cette technique réside dans le choix du flux qui doit être chimiquement inerte vis-à-vis du composé à cristalliser, avoir un pouvoir dissolvant assez grand, être peu volatil, de faible viscosité pour limiter les problèmes de diffusion, avoir une température de fusion basse et très éloignée de sa température d'ébullition.

Dans cette méthode, le composé à cristalliser et le solvant (flux) sont mélangés, puis fondus. La cristallisation du composé est obtenue par refroidissement lent de l'ensemble. A la fin, le flux est dissous pour récupérer les cristaux. Cette méthode a été utilisée pour l'élaboration de différents cristaux à base de borates tels que LiB_3O_5 ⁴⁵, $\text{KBeBBO}_3\text{F}_2$ ⁴⁶.... . Différentes techniques dérivent de la méthode des flux : MSSG (Middle-Seeded-Solution Growth), dans laquelle un germe est immergé dans le bain et TSSG (Top-Seeded Solution

Growth) (figure I.4), dans laquelle le germe est placé à la surface. Dans cette technique, une translation avec une vitesse très faible est appliquée comme dans la technique Czochralski et le cristal est progressivement retiré du bain.

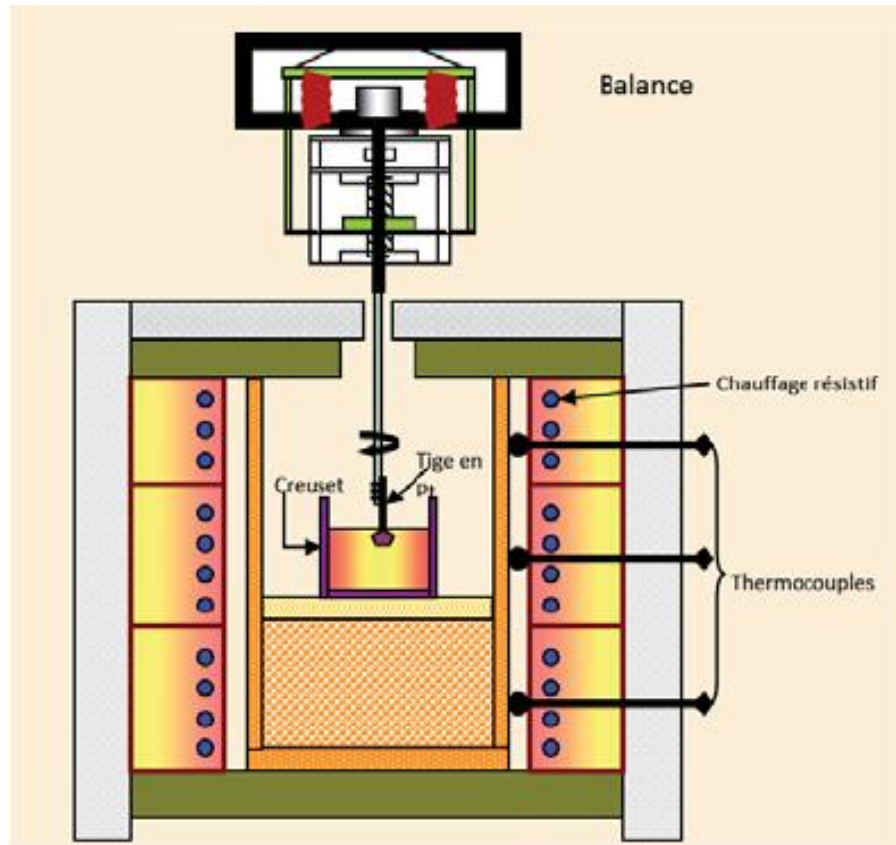


Figure I.4. Dispositif de cristallisation par la méthode TSSG⁴⁷

4/ Croissance des fibres cristallines par μ -PD

L'ingénierie moderne nécessite des cristaux avec des formats bien déterminés et bien contrôlés. La production directe de cristaux de forme adaptée ayant une dimension convenable pour la réalisation des dispositifs est un avantage pour le développement des micro-lasers à solides. Ainsi les étapes de découpe et de polissage peuvent être limitées, voire évitées et l'utilisation de la matière est optimisée.

Une fibre cristalline est un matériau ayant des dimensions (longueur et diamètre) dans un rapport important avec un diamètre compris entre plusieurs micromètres et un millimètre. A cause de leur faible diamètre et du contrôle des gradients de température, la densité de dislocations peut être quasiment réduite à zéro. Les possibilités offertes par ce type de croissance permettent d'étudier la cristallisation de matériaux multi-constitués et d'avoir

rapidement des informations sur la possibilité de croissance de certains matériaux sous forme massive par les techniques de Czochralski et de Bridgman. Ceci constitue une économie de matière, de temps et d'énergie.

Récemment Kozhaya et coll.⁴⁸ ont élaboré des fibres cristallines à base de borate tel que $\text{Ca}_5(\text{BO}_3)_3\text{F}$ (CBF) et $\text{Bi}_2\text{ZnB}_2\text{O}_7$ (BZBO) par la technique de la micro-goutte pendante ou micro-pulling down (μ -PD). Dans cette technique, le matériau source des fibres cristallines est placé dans un creuset, généralement en platine, dont le fond est muni d'un capillaire de faible diamètre, chauffé par résistivité ou par induction jusqu'à la fusion du matériau. A la fusion, un germe monocristallin (fil en Pt par défaut) est placé en contact avec la goutte de liquide à l'extrémité du capillaire et ensuite tiré vers le bas afin de refroidir et cristalliser le composé. Une description plus détaillée de cette technique est présentée dans le chapitre 2.

I.3. Borate de zinc et de bismuth $\text{Bi}_2\text{ZnB}_2\text{O}_7$ (BZBO)

$\text{Bi}_2\text{ZnB}_2\text{O}_7$ (BZBO) a été rapporté pour la première fois par Barbier et coll. en 2005⁴⁹ dans leur étude du système ternaire $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ où ils ont mis en évidence ses propriétés optiques non-linéaires et résolu sa structure cristallographique présentée dans le paragraphe suivant.

I.3.a. Structure cristallographique de BZBO

$\text{Bi}_2\text{ZnB}_2\text{O}_7$ est un dérivé orthorhombique non centrosymétrique de structure mélilite (groupe ponctuel : $\text{mm}2$). C'est un matériau biaxe positif appartenant au groupe d'espace $\text{Pba}2$. Les paramètres de maille ont pour valeurs : $a=10,8268(4)$ Å, $b=11,0329(4)$ Å et $c=4,8848(2)$ Å. Il y a quatre unités structurales par maille ($Z=4$). La structure, résolue sur poudre par la méthode de Rietveld, est constituée d'anions $\text{ZnB}_2\text{O}_7^{6-}$ disposés en couches alternant avec des couches de cations lourds Bi^{3+} .

Dans le cristal $\text{Bi}_2\text{ZnB}_2\text{O}_7$, les couches de borate contiennent des groupes diborate tétraédriques $[\text{B}_2\text{O}_7]^{8-}$ et triangulaires $[\text{B}_2\text{O}_5]^{4-}$. Les cations Bi^{3+} occupent deux sites différents en coordinence 6, de façon asymétrique avec trois liaisons courtes Bi-O entre 2,14 et 2,31 Å. La figure I.5 représente la structure orthorhombique de $\text{Bi}_2\text{ZnB}_2\text{O}_7$, les nombres de 1 à 7 mentionnés sur la figure indiquent les positions des atomes d'oxygène. Les coordonnées

atomiques et les paramètres d'agitation thermique des atomes sont rassemblés dans le tableau I.2⁴⁹.

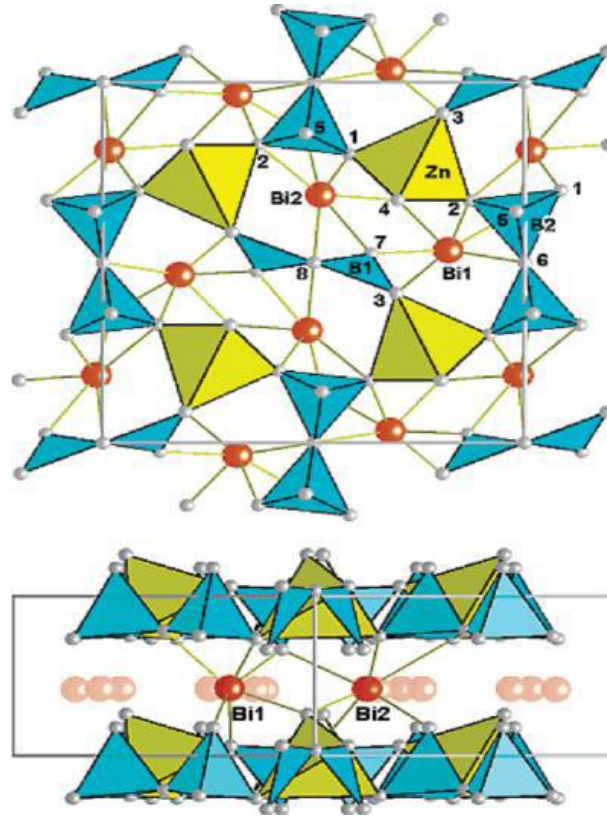


Figure I.5. Structure de $\text{Bi}_2\text{ZnB}_2\text{O}_7$ vue suivant la direction [001] (haut) et [110] (bas)⁴⁹

Tableau I.2. Coordonnées atomiques et paramètres d'agitation thermique de $\text{Bi}_2\text{ZnB}_2\text{O}_7$ ⁴⁹

Atome	Site	x	y	z	B($\text{\AA}^2$)
Bi1	4c	0,6812(4)	0,9666(4)	0,5770	0,45(8)
Bi2	4c	0,4841(4)	0,6874(4)	0,5800(12)	0,39(8)
Zn	4c	0,2598(6)	0,7593(5)	0,0714(18)	0,32(10)
B1	4c	0,1150(5)	0,9802(5)	0,0818(18)	0,55(10)
B2	4c	0,5154(5)	0,8731(4)	0,1201(14)	0,43(10)
O1	4c	0,4141(6)	0,7997(6)	0,2513(18)	0,77(12)
O2	4c	0,1309(6)	0,6725(6)	0,2694(17)	0,59(12)
O3	4c	0,1946(6)	0,9149(5)	-0,0625(17)	0,53(11)
O4	4c	0,3008(6)	0,6737(6)	-0,2614(16)	0,55(11)
O5	4c	0,5197(6)	0,8583(5)	-0,1762(16)	0,67(12)
O6	2b	0,5	1,0	0,2119(19)	0,33(15)
O7	4c	0,1352(6)	1,0246(6)	0,3338(15)	0,57(13)
O8	2a	0,0	1,0	-0,0394(19)	0,54(15)

Selon Barbier et coll.⁴⁹, dans le groupe $[\text{B}_2\text{O}_5]^{4-}$, la coordination triangulaire de l'atome B1 est plane. La formation de ce groupe est le résultat des coordinations asymétriques des cations Bi^{3+} qui empêchent l'atome O4 d'approcher de l'atome B1 et exclut la formation du groupe tétraédrique $[\text{B}_2\text{O}_7]^{8-}$ autour de B1. En fait, dans la structure de BZBO⁵⁰, deux triangles de $[\text{BO}_3]^{3-}$ avec un atome oxygène en commun forment un groupe $[\text{B}_2\text{O}_5]^{4-}$ et deux tétraèdres $[\text{BO}_4]^{5-}$ possédant un atome oxygène au sommet forment un groupe $[\text{B}_2\text{O}_7]^{8-}$. Ces deux groupes sont reliés avec les tétraèdres $[\text{ZnO}_4]^{6-}$ et forment une couche de $[\text{ZnB}_2\text{O}_7]^{6-}$ à deux dimensions, parallèle au plan (001). Ces résultats ont été confirmés par l'étude de Li et coll.⁵¹ sur un monocristal de BZBO élaboré par la méthode « top seeded growth ».

I.3.b. Croissance cristalline de BZBO

Avant les travaux de Kozhaya et coll.⁴⁸, aucune publication ne fait mention de la croissance de fibres cristallines de BZBO. Cependant on trouve dans la bibliographie plusieurs publications concernant la croissance de cristaux massifs par les méthodes de Kyropoulos⁴³, Czochralski⁵² et « top seeded solution growth » (TSSG)⁵³.

$\text{Bi}_2\text{ZnB}_2\text{O}_7$ est un composé à fusion congruente^{51,52,53}. L'analyse thermique différentielle réalisée par Li et coll. montre la présence d'un seul pic endothermique à 692°C au chauffage. Le seul pic de faible amplitude observé au refroidissement confirme la fusion congruente (figure I.6). La variation importante de C_p observée au chauffage dans cette analyse entre le solide et le liquide n'a pas été interprétée. Cette différence pourrait être due à un phénomène endothermique (décomposition) après la fusion qui expliquerait la différence d'aire du pic de cristallisation.

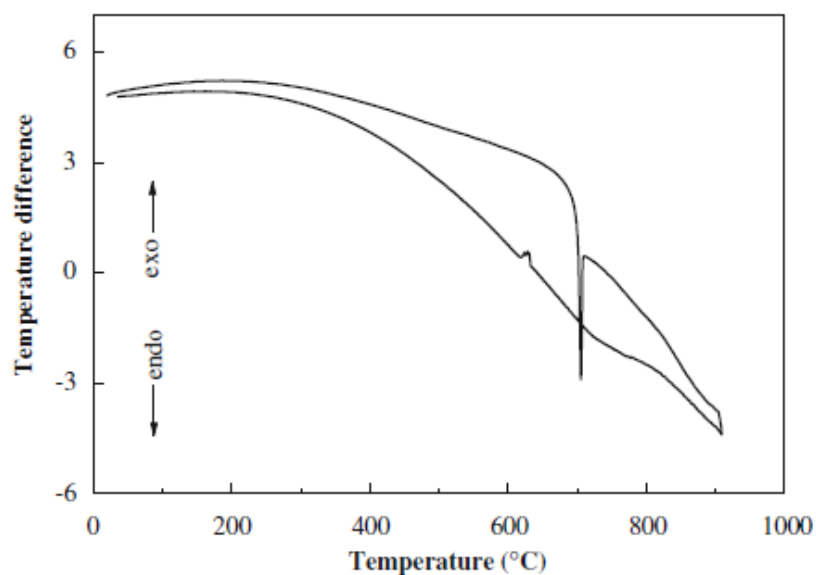


Figure I.6. Analyse Thermique Différentielle de BZBO⁵²

Le monocristal BZBO a été élaboré pour la première fois par Li et coll.⁵³ par la méthode « top seeded solution growth ». La croissance a été réalisée à partir d'un mélange homogène de $\text{ZnO}:\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{H}_3\text{BO}_3$ dans un rapport 1:1:2. Ce mélange subit un traitement thermique à 650°C pendant 24h. Pour le tirage, un creuset en platine, dans lequel le matériau source est placé, est chauffé jusqu'à 800°C avec une vitesse de 100-150°C/h. Pour s'assurer que la fusion du matériau est complète, cette température est maintenue pendant 12h. Ensuite la température est diminuée lentement jusqu'à 680°C. A 5°C au-dessus de la température de saturation (670°C), un germe formé d'un cristal obtenu lors d'expériences précédentes est introduit dans le four, et placé en contact avec la surface du liquide. Après fusion de la surface du germe, la température est diminuée jusqu'à celle de saturation en moins de 20 min. Le système est maintenu à la température de saturation pendant 24h. Avec une vitesse de refroidissement du bain de 0,2 °C/min et une vitesse de rotation de 10 tours/min, des cristaux transparents de BZBO ont été obtenus de dimensions 15×10×5 mm³ (figure I.7).



Figure I.7. Cristaux de BZBO élaborés par la méthode TSSG⁵³

A la même période, Li et coll.⁵¹ ont pu élaborer des monocristaux de BZBO de dimensions similaires ($18\text{mm}\times 13\text{mm}\times 6\text{mm}^3$) par la même méthode TSSG dans des conditions voisines (figure I.8).

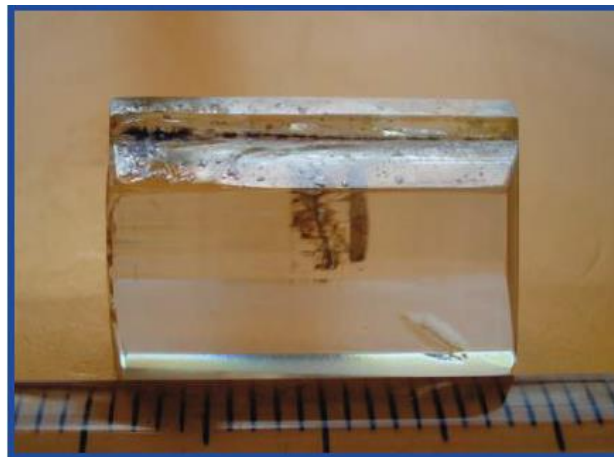


Figure I.8. Cristal obtenu par Li et coll. par la technique TSSG⁵¹

La même équipe (Li et coll.)^{43, 54} a aussi étudié la croissance de ces cristaux de BZBO par la technique Kyropoulos. Dans cette technique, la poudre source des cristaux est fondue dans un creuset en platine de diamètre 50 mm et de hauteur 40 mm. Le four de croissance est alors rapidement chauffé jusqu'à $800\text{ }^{\circ}\text{C}$, puis maintenu à cette température pendant 20 heures pour assurer une fusion complète et homogène des matières premières. La température est ensuite diminuée rapidement jusqu'à $692\text{ }^{\circ}\text{C}$. Pour débiter la croissance du cristal, une tige en platine est plongée dans le bain et la température est diminuée avec une vitesse de 1°C/h . Les cristaux obtenus à partir de cette technique sont transparents, avec des inclusions et une taille

($38 \times 15 \times 8 \text{ mm}^3$) plus grande que celle des cristaux élaborés par la technique TSSG. (Figure I.9).

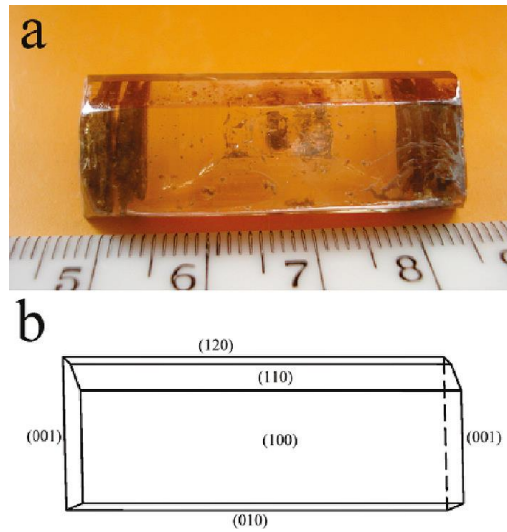


Figure I.9. Cristal de BZBO selon la direction [100] (a) : cristal après croissance, (b) : morphologie⁴³

La figure I.9 montre un cristal de BZBO obtenu par la méthode de Kyropoulos dans les conditions citées ci-dessus et avec un germe d'orientation [100]. On remarque bien que les extrémités de ce cristal sont peu transparentes et de couleur rouge-brun. Un cristal de forme et qualité similaire a été aussi obtenu avec un germe d'orientation [010]⁴³. Un cristal élaboré en utilisant un germe d'orientation [001] présente une morphologie différente (figure I.10) et les inclusions y sont moins nombreuses.

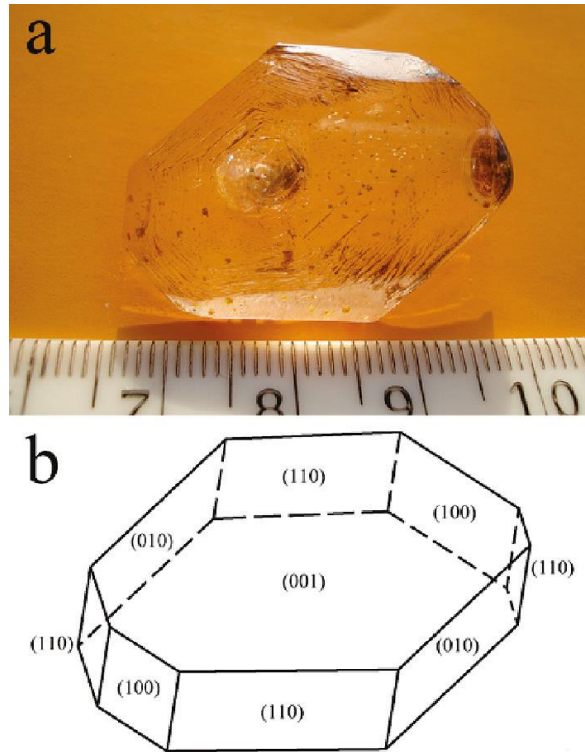


Figure I.10. Cristal de BZBO selon la direction $[001]$ ⁴³

En 2010 Li et coll.⁵² ont effectué la croissance des cristaux de BZBO par la technique de Czochralski. A partir d'un creuset en platine de diamètre 60 mm et hauteur 40 mm, d'un germe cristallin orienté selon l'axe $\vec{c}$ et avec des vitesses de tirage de 0,5 à 1 mm/h et de rotation de 15 tours par minute, un cristal de dimensions $65 \times 35 \times 30 \text{ mm}^3$ a été préparé (figure I.11). Ce cristal obtenu d'une manière plus rapide et de dimension plus importante que les cristaux poussés selon les techniques TSSG et Kyropoulos présente une coloration brune attribuée par les auteurs à des inclusions.



Figure I.11. Cristal de BZBO élaboré par la méthode de Czochralski⁵²

Utilisant la même technique Czochralski et avec des conditions voisines, Su et coll.⁵⁵ ont élaboré, en 2013, des cristaux de dimensions 30x20x23 mm³. Le cristal obtenu a aussi une coloration brune (figure I.12).



Figure I.12. Autre cristal de BZBO élaboré par la méthode de Czochralski⁵⁵

Les fibres cristallines de BZBO ont été obtenues pour la première fois en 2010 par Kozhaya et coll.⁴⁸ par la méthode de la micro-goutte pendante. Avec un germe constitué d'un fil en platine et une vitesse de tirage comprise entre 4,5 et 12 mm/h, les fibres de BZBO obtenues étaient transparentes à l'œil, sans bulles ni inclusions, homogènes en composition tout au long de l'axe de croissance, mais avec une coloration jaune ou rouge orangé (figure I.13). Selon les auteurs, l'origine de cette coloration pourrait être due à la présence dans les fibres, de zones non cristallisées renfermant un composé riche en bismuth non identifié. Cette hypothèse a également été émise par d'autres auteurs⁵⁶ pour expliquer la coloration brune de certaines parties des cristaux de BiB₃O₆.

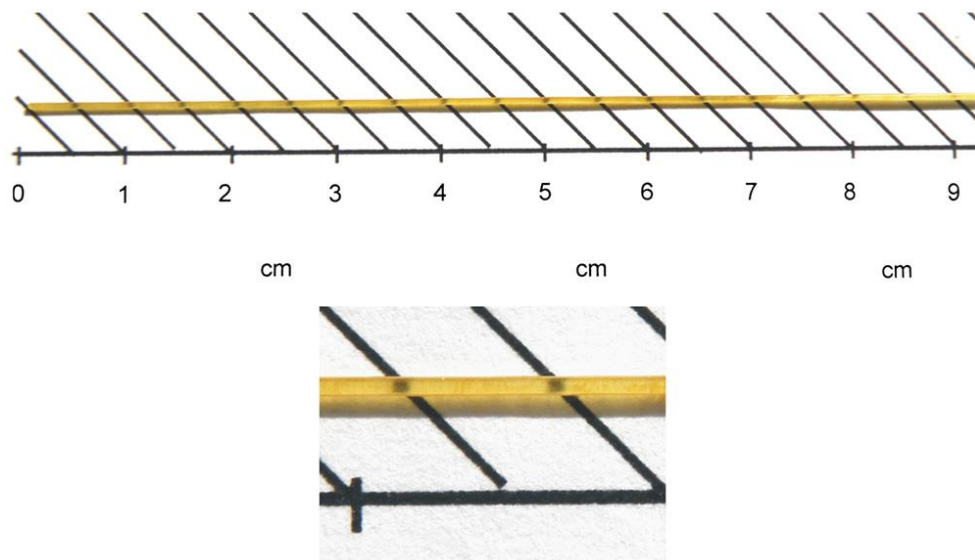


Figure I.13. Fibres cristallines de BZBO élaborées par la technique μ -PD⁴⁸

I.3.c. Spectroscopie Raman de BZBO

Les modes vibrationnels y compris les modes acoustiques présents dans une maille cristalline orthorhombique de structure mëlilite (groupe ponctuel : mm2) et donc, dans $\text{Bi}_2\text{ZnOB}_2\text{O}_6$, sont $\Gamma = 29A_1 + 41A_2 + 37B_1 + 37B_2$ ⁵⁷, soit 144 modes dont trois : $A_1 + B_1 + B_2$ correspondent aux modes acoustiques et 141 aux vibrations optiques. Les modes A_1 , B_1 , B_2 sont actifs en Raman et IR, seuls les modes A_2 ne sont pas actifs en IR.

Les tenseurs de diffusion Raman sont les suivants⁵⁷ :

$$A_1(Z) = \begin{bmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & b & 0 \\ 0 & 0 & c \end{bmatrix}, \quad A_2 = \begin{bmatrix} 0 & d & 0 \\ d & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

$$B_1(x) = \begin{bmatrix} 0 & 0 & e \\ 0 & 0 & 0 \\ e & 0 & 0 \end{bmatrix}, \quad B_2(y) = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & f \\ 0 & f & c \end{bmatrix}$$

Une étude exhaustive du monocristal $\text{Bi}_2\text{ZnOB}_2\text{O}_6$ par spectroscopie Raman a été réalisée par Ji et coll.^{58,59}. Les spectres Raman donnés par Ji et coll.^{58,59} et par Kozhaya et coll.⁴⁸ sur les cristaux de BiZnB_2O_7 montrent que la majorité des pics se manifeste dans le domaine des basses fréquences ($\leq 300 \text{ cm}^{-1}$).

Les figures I.14, I.15, I.16 et I.17 présentent les spectres Raman, obtenus par Ji et coll.⁵⁸, des modes vibrationnels A_1 , A_2 , B_1 et B_2 du monocristal $\text{Bi}_2\text{ZnOB}_2\text{O}_6$ dans différentes configurations. Ces spectres sont composés de 27 bandes en mode A_1 (figure I.14), 18 bandes en mode A_2 (figure I.15), 20 bandes en mode B_1 (figure I.16) et 21 bandes en modes B_2 (figure I.17). Tous les spectres présentent deux zones distinctes⁵⁸ (figures I.15, I.16 et I.17) :

- de 0 à 300 cm^{-1} : correspondant aux modes de vibration externes, liés aux mouvements à longue distance des polyèdres de coordination et impliquant donc un grand nombre d'atomes.
- de 300 à 1600 cm^{-1} : correspondant aux modes de vibration internes, c'est à dire aux vibrations des liaisons interatomiques dans les polyèdres de coordination (déformation, élongation,...).

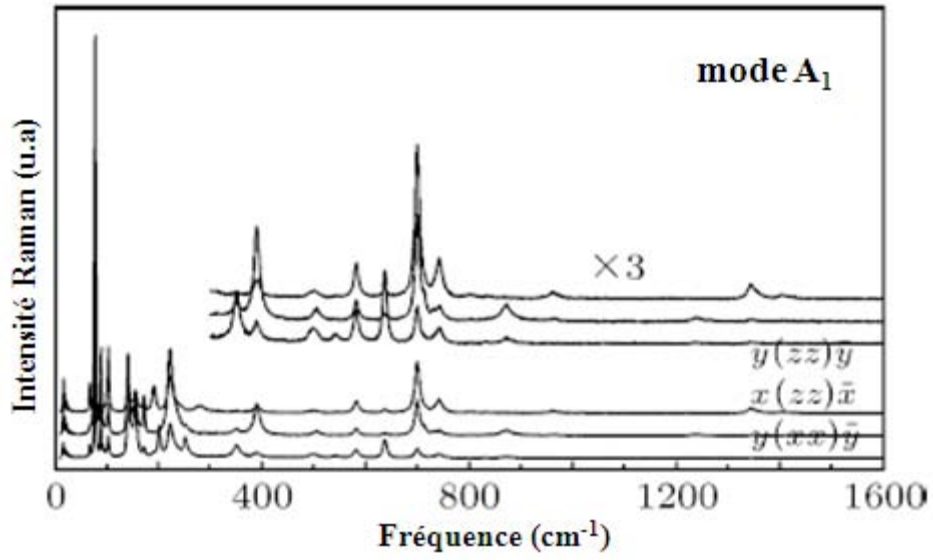


Figure I.14. Spectroscopie Raman du monocristal BZBO dans les configurations $y(xx)\bar{y}$, $x(yy)\bar{x}$, $y(zz)\bar{y}$.⁵⁸

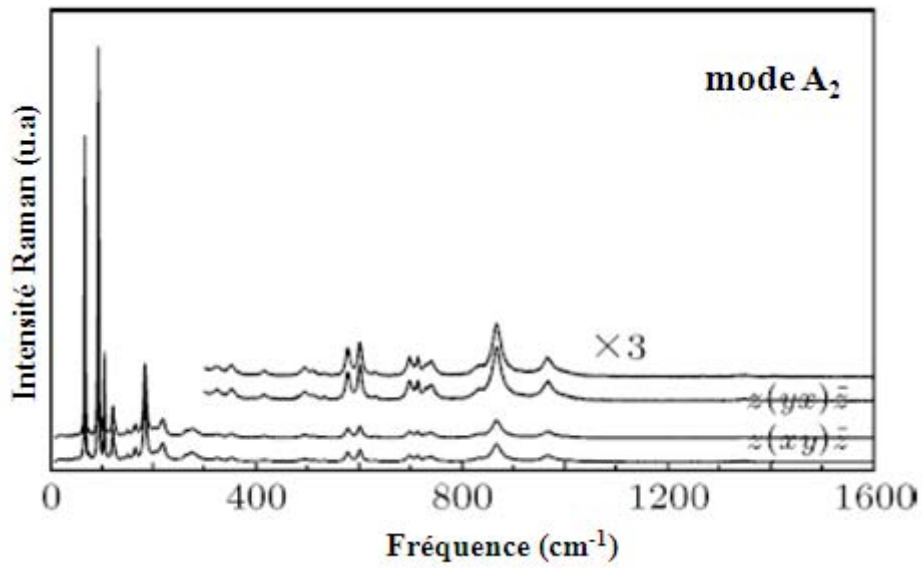


Figure I.15. Spectroscopie Raman du monocristal BZBO dans les configurations $z(xy)\bar{z}$, $z(yx)\bar{z}$.⁵⁸

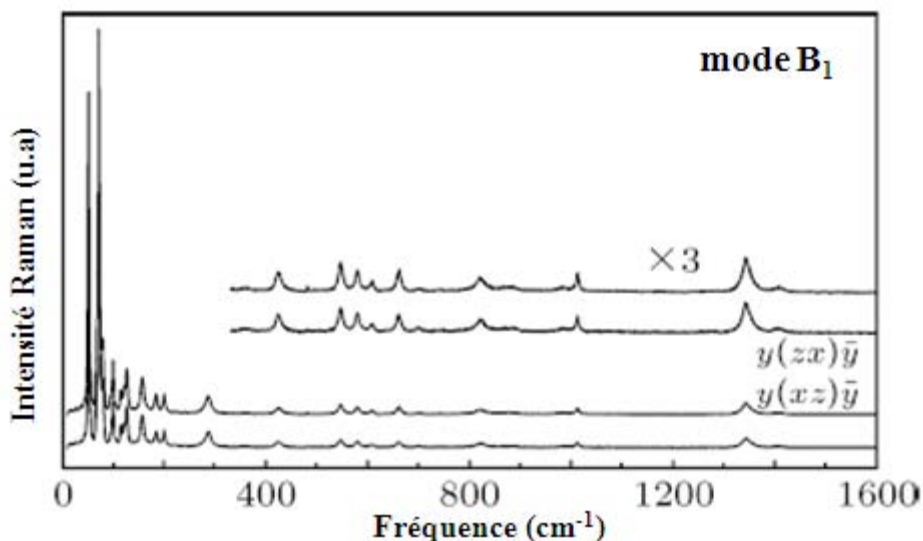


Figure I.16. Spectroscopie Raman du monocristal BZBO dans les configurations $y(xz)\bar{y}$, $y(zx)\bar{y}$ ⁵⁸

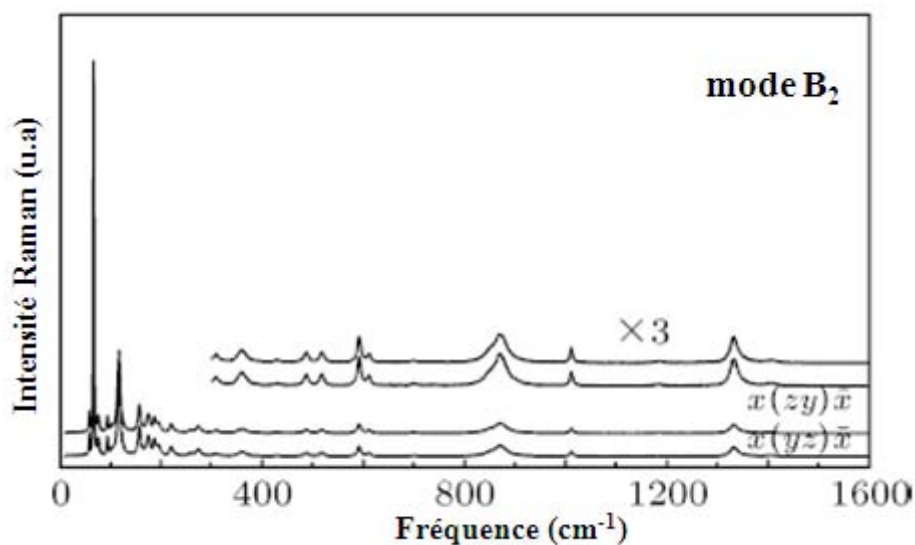


Figure I.17. Spectroscopie Raman du monocristal BZBO dans les configurations $x(yz)\bar{y}$, $x(z\bar{y})\bar{y}$ ⁵⁸

Dans la région des basses fréquences, les pics situés à $10\text{-}40\text{ cm}^{-1}$, $63\text{-}113\text{ cm}^{-1}$, $131\text{-}179\text{ cm}^{-1}$ et $194\text{ - }270\text{ cm}^{-1}$, sont associés aux vibrations externes des quatre groupes ioniques⁵⁸, $[\text{BiO}_6]^{9-}$, $[\text{ZnO}_4]^{6-}$, $[\text{BO}_4]^{5-}$ et $[\text{BO}_3]^{3-}$.

Dans la structure cristalline $\text{Bi}_2\text{ZnOB}_2\text{O}_6$, Bi^{3+} occupe deux sites différents en coordination six avec trois liaisons courtes Bi-O. Baia et coll.⁶⁰ ont étudié les spectres Raman des verres $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ et ont attribué les pics à $200\text{-}550\text{ cm}^{-1}$ et 880 cm^{-1} aux vibrations des liaisons Bi-O de l'octaèdre $[\text{BiO}_6]^{9-}$. Les pics de vibration à 350 cm^{-1} des spectres Raman des

verres $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO-B}_2\text{O}_3$ ont été attribués au groupe Bi-O-Bi⁶¹. Domoratski⁶², dans son étude des spectres Raman du cristal Bi_2TeO_5 , a associé les pics à 519 et 625 cm^{-1} aux vibrations des liaisons Bi-O dans l'octaèdre $[\text{BiO}_6]^{9-}$. Ainsi, dans les spectres Raman des cristaux $\text{Bi}_2\text{ZnOB}_2\text{O}_6$, les pics des vibrations à 350, 516, 637 et 873 cm^{-1} correspondent donc aux vibrations des liaisons Bi-O de l'octaèdre $[\text{BiO}_6]^{9-}$ ⁵⁸. Le tableau I.3 présente les différentes fréquences Raman du monocristal $\text{Bi}_2\text{ZnB}_2\text{O}_7$ ⁵⁸.

Dans la structure cristalline $\text{Bi}_2\text{ZnOB}_2\text{O}_6$, il existe deux groupes contenant du bore : $[\text{B}_2\text{O}_7]^{8-}$ et $[\text{B}_2\text{O}_5]^{4-}$. Les groupes ioniques $[\text{B}_2\text{O}_7]^{8-}$ sont composés de deux tétraèdres $[\text{BO}_4]^{5-}$ accolés par un sommet oxygène, la longueur de la liaison B-O est de 1,49 Å. Ces groupes ioniques sont également présents dans la structure de $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ⁶³. Les groupes ioniques $[\text{B}_2\text{O}_5]^{4-}$ sont formés de deux triangles $[\text{BO}_3]^{3-}$ reliés par un sommet où se situe un atome d'oxygène, la longueur moyenne des liaisons B-O est de 1,35 Å.

Le tétraèdre $[\text{BO}_4]^{5-}$, ayant le groupe ponctuel de symétrie T_d , a quatre modes normaux de vibration: ν_1 (A_1) à environ 800-955 cm^{-1} (vibration d'élongation symétrique), ν_2 (E) à environ 400 à 600 cm^{-1} (vibration de déformation), ν_3 (F_2) à environ 1000 cm^{-1} (élongation), et ν_4 (F_2) à environ 600 cm^{-1} (vibration d'élongation asymétrique)^{64,65,66}.

Dans les spectres Raman des cristaux $\text{Bi}_2\text{ZnOB}_2\text{O}_6$, les pics situés à 388, 391, 547 cm^{-1} correspondent aux vibrations de déformation des liaisons B-O du tétraèdre $[\text{BO}_4]^{5-}$, les pics à 823, 833 cm^{-1} à l'élongation symétrique des liaisons B-O; la bande à 1010 cm^{-1} est supposée due à la vibration d'élongation des liaisons B-O des groupes $[\text{BO}_4]^{5-}$ ⁵⁸.

Les modes normaux du triangle $[\text{BO}_3]^{3-}$, ayant le groupe ponctuel de symétrie D_{3h} , a également quatre modes normaux de vibration: $\nu_1(A'_1)$ à environ 950 cm^{-1} (vibration d'élongation symétrique), $\nu_2(A''_2)$ d'environ 650 à 800 cm^{-1} (vibration de déformation plan, $\nu_3(E')$ de l'ordre de 1100 à 1300 cm^{-1} (vibration d'élongation asymétrique), $\nu_4(E')$ de l'ordre de 500-600 cm^{-1} (vibration de déformation in-plane)^{67,68}.

Les bandes à 602, 661, 700 et 742 cm^{-1} sont dues aux vibrations de déformation des liaisons B-O des triangles $[\text{BO}_3]^{3-}$; les pics à 960, 984 et de 1183 à 1407 cm^{-1} sont attribués aux vibrations d'élongation des liaisons B-O dans les groupes $[\text{BO}_3]^{3-}$; les bandes à 1183 et 1238 cm^{-1} correspondent aux pics du spectre Raman de cristaux $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ localisés à 1178 et 1285 cm^{-1} ⁶⁹ et attribués aux vibrations du groupe B-O-B. Le pic à 1407 cm^{-1} est associé aux vibrations d'élongation des liaisons B-O du groupe de bore en coordinence trois.

Dans la structure cristalline de $\text{Bi}_2\text{ZnOB}_2\text{O}_6$, les tétraèdres $[\text{ZnO}_4]^{6-}$ assurent la liaison entre les groupes contenant le bore. Les pics correspondants aux vibrations des liaisons Zn-O

Différentes configurations géométriques du Raman/cm ⁻¹						
$\bar{y}(xx)y$	$x(yy)\bar{x}$	$y(zz)\bar{y}$	$z(xy)\bar{z}$	$y(xz)\bar{y}$	$x(yz)\bar{x}$	
16	16	17				
19	19	19				
22	22	23				
25	25					
				51		
				56	57	
67		67	67		67	Groupes [BO ₆], [ZnO ₄], [BO ₄] et [BO ₃]
78	78	78		72	78	
89	89	89	94	80		
102	102	102	105	99	102	Rotation et translation
141	141	141	123	127	117	
155		155	150	157	157	
172	172	191	166	184	175	
					186	
201				200	193	
223	223	223	219		220	
250		279	274	286	275	
349	349		354		359	[Bi-O] dans Bi-O ₆
388		391				B-O dans [BO ₄]
			415	423	427	Zn-O dans [ZnO ₄]
499	506	501	511		516	[Bi-O] dans Bi-O ₆
543			578	547		B-O dans [BO ₄]
582	582	582		580	591	Zn-O dans [ZnO ₄]
637	637		602	661	610	[Bi-O] dans Bi-O ₆
						B-O dans [BO ₃]
700	700	700	700		700	B-O dans [BO ₃]
742	743	742	742			B-O dans [BO ₃]
832		802	833	823		B-O dans [BO ₄]
871	873		869	887		[Bi-O] dans Bi-O ₆
	964	960	968	984		B-O dans [BO ₃]
				1010	1010	B-O dans [BO ₄]
	1238				1183	B-O-B
	1345	1344		1340	1331	B-O dans [BO ₃]
		1404		1407	1404	B-O dans [BO ₃]

I.3.d. Propriétés optiques linéaires de BZBO

1/ Transmission optique

Les mesures de transmission optique ont été réalisées par Nan Li et coll.⁵³ et Feng Li et coll.^{51,43}. Le cristal est transparent dans le domaine allant du proche UV à l'infrarouge (370 à 2500 nm) avec une transmission maximale d'environ 77%. Le seuil d'absorption UV est à 350 nm.

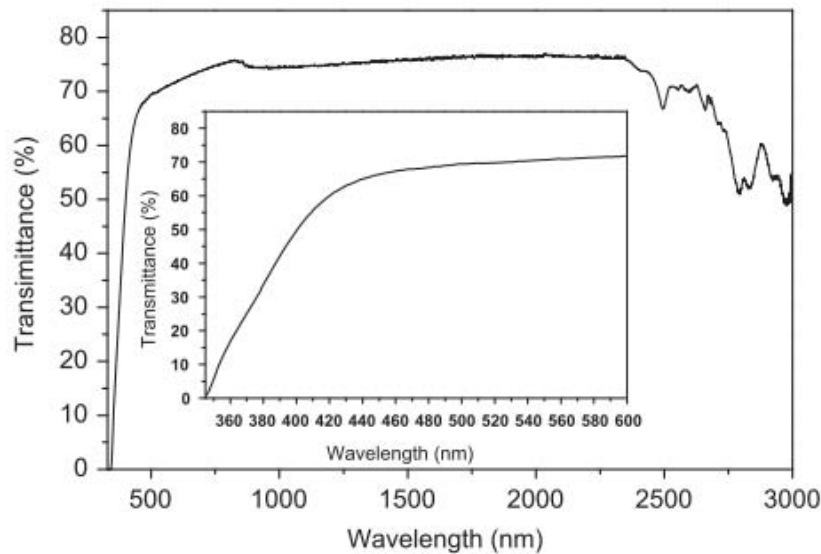


Figure I.18. Spectre de transmission de BZBO⁵¹

Feng Li et coll.⁴³ confirment ces résultats avec toutefois un seuil d'absorption UV plus faible situé à environ 330nm.

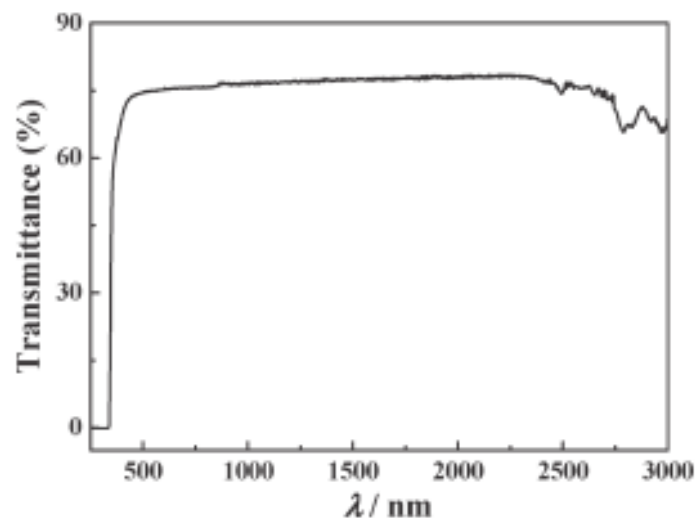


Figure I.19. Spectre de transmission de BZBO⁴³

2/ Indices de réfraction

BZBO est un cristal biaxe positif ($n_z > n_y > n_x$). Les mesures des indices de réfraction ont été réalisées par Li et coll.^{43,51}, et Su et coll.⁵⁵ par la méthode du minimum de déviation. Le tableau I.4 donne les valeurs des indices de réfraction mesurés par Su et coll.⁵⁵, entre 404 et 1064 nm, pour un cristal de BZBO élaboré par la méthode de Czochralski.

Tableau I.4. Indices de réfraction du cristal $\text{Bi}_2\text{ZnB}_2\text{O}_7$ ⁵⁵

λ (μm)	n_x	n_y	n_z	$n_z - n_x$
0,4047	2,1771	2,2138	2,2837	0,1064
0.4861	2,11503	2,15271	2,20953	0,09450
0.5461	2,08999	2,12752	2,18037	0,09038
0,5770	2,08082	2,11832	2,16931	0,08849
0,6072	2,07328	2,11078	2,16041	0,08713
0,6123	2,07214	2,10959	2,15900	0,08686
0,6563	2,06380	2,10113	2,14941	0,08561
0,6943	2,05717	2,09494	2,14163	0,08446
0,8072	2,04461	2,08118	2,12671	0,08210
0,9000	2,04540	2,08180	2,1270	0,08050
1,014	2,03170	2,06690	2,10820	0,07910
1,064	2,02160	2,05490	2,09170	0,07870

Les équations de Sellmeier établies par Li et coll.^{43,51} et Su et coll.⁵⁵, à partir des résultats expérimentaux, sont illustrées dans tableau I.5. Les coefficients de Sellmeier des cristaux de BZBO élaborés par différentes techniques de croissance sont très proches.

Tableau I.5. Equations de Sellmeier de cristaux BZBO élaborés par différentes techniques de croissance

Type de croissance	Equations de Sellmeier
Kyropoulos ⁴³	$n_x^2 = 4,04925 + \frac{0,08002767}{\lambda^2 - 0,04815881}$ $n_y^2 = 4,19639 + \frac{0,08387125}{\lambda^2 - 0,04473102}$ $n_z^2 = 4,36860 + \frac{0,09624239}{\lambda^2 - 0,05022927}$ Avec λ en μm
TSSG ⁵¹⁵¹	$n_x^2 = 4,05894 + \frac{0,07743336}{\lambda^2 - 0,05031004} - 0,0102089\lambda^2$ $n_y^2 = 4,21015 + \frac{0,08095297}{\lambda^2 - 0,04688094} - 0,02019926\lambda^2$ $n_z^2 = 4,37721 + \frac{0,09408252}{\lambda^2 - 0,05175977} - 0,01752041\lambda^2$ Avec λ en μm
Czochralski ⁵⁵⁵⁵	$n_x^2 = 4,05894 + \frac{0,07743336}{\lambda^2 - 0,05031004} - 0,0102089\lambda^2$ $n_y^2 = 4,21015 + \frac{0,08095297}{\lambda^2 - 0,04688094} - 0,02019926\lambda^2$ $n_z^2 = 4,37721 + \frac{0,09408252}{\lambda^2 - 0,05175977} - 0,01752041\lambda^2$ Avec λ en μm

I.3.e. Propriétés optiques non linéaires de BZBO

Génération du second harmonique(GSH)

A partir des équations de Sellmeier données par Su et coll.⁵⁵ et Li et coll.⁵¹, le calcul des angles d'accord de phase de type I pour la conversion 1064→ 532 nm dans le plan XY sont $\theta=90^\circ$ et $\varphi=53^\circ$. Les gammes de longueur d'onde d'accord de phase de type I et de type II sont respectivement comprises entre 981 et 4533 nm et entre 1378 et 3513 nm⁵⁵.

Les coefficients non linéaires d_{ij} déterminés par Su et coll.⁵⁵ par la méthode des franges de Maker sont :

$$|d_{31}| = 0,911 \text{ pm/V} \quad ; \quad |d_{32}| = 3,083 \text{ pm/V} \quad ; \quad |d_{33}| = 1,015 \text{ pm/V}$$

Les développements des coefficients optiques non linéaires effectifs d_{eff} pour les accords de phase de type I et de type II sont⁵⁵ :

$$d_{\text{eff}}^{\text{I}} = d_{32} \sin^2 \varphi + d_{31} \cos^2 \theta \quad \text{Équation 1}$$

$$d_{\text{eff}}^{\text{II}} = d_{15} \sin^2 \theta + d_{24} \cos^2 \theta \quad \text{Équation 2}$$

La valeur de d_{eff} du cristal BZBO pour les conversions de type I dans le plan XY à 1064 nm est 1,63 pm/V, ce qui est 4,3 fois supérieure à celle de KDP ($|d_{\text{eff}}^{\text{GSH}}| = 0,38 \text{ pm/V}$)⁵⁵ montrant ainsi l'intérêt de ce cristal pour la conversion de fréquences et les applications en optique non-linéaire.

I.4. Borate de lanthane et de germanium LaBGeO_5 (LBGO)

Selon Stevanovitch et coll.⁷¹, le monocristal de LaBGeO_5 est un ferro-pyroélectrique ayant une température de transition à environ 520°C. Il présente une grande résistance électrique sur une large zone de température ($\rho_v > 10^7 \Omega \text{ cm}$ à 500°C), une faible constante diélectrique et de faibles pertes diélectriques ($\epsilon \sim 11$ et $\delta \sim 0.001$ à $f = 1 \text{ MHz}$ et $T = 20^\circ \text{C}$). Très peu d'études ont été réalisées sur la croissance des monocristaux de LBGO. La plupart des travaux ont été consacrés à la cristallisation des verres de LBGO^{72,73,74}.

I.4.a. Structure cristallographique de LBGO :

La structure de LBGO a été décrite par Kaminskii et coll.⁷⁵ et Belokonova et coll.⁷⁶ Le borate de lanthane et de germanium a une structure de type stillwellite ((Ce, La, Ca) BSiO_5), avec une symétrie trigonale (groupe d'espace $P3_1$), dont les paramètres de mailles sont : $a = 0.7020 (5) \text{ nm}$, $c = 0.6879 (4) \text{ nm}$ et avec trois unités structurales par maille $Z=3$.

La structure stillwellite du composé LaBSiO_5 est constituée de deux tétraèdres BO_4 connectés par l'intermédiaire d'un atome d'oxygène et liés par deux autres atomes d'oxygène libres à un atome de silicium (au sein de tétraèdres SiO_4) pour former des entités annulaires à six éléments [B_2SiO_3]. Ces anneaux s'enroulent en une chaîne hélicoïdale infinie le long de l'axe $\vec{c}$ (axe 3_1) en partageant deux à deux un atome de bore. Les données de diffraction de rayons

X⁷⁷ montrent que les tétraèdres SiO₄ sont relativement réguliers, contrairement aux tétraèdres BO₄ assez distordus. Le bore n'est lié qu'à des oxygènes pontants tandis que le silicium possède deux oxygènes non pontants, disponibles pour participer aux liaisons ioniques entre l'ion La³⁺ et ces chaînes. L'atome de lanthane est entouré de neuf atomes d'oxygène dont six proviennent des tétraèdres SiO₄ et trois des tétraèdres BO₄. La longueur de cette liaison de nature ionique varie de 2,412 à 2,762 Å avec une valeur moyenne de 2,591 Å⁷⁷. Ces polyèdres LaO₉ lient les différentes chaînes et forment ainsi un réseau tridimensionnel.

En résumé, dans la structure stillwellite du composé LaBSiO₅, quatre atomes d'oxygène sur dix sont liés à deux atomes de bore et six, dont quatre non pontants, sont liés à deux atomes de silicium. Cette description est transposable à LaBGeO₅ en remplaçant Si par Ge (figure I.20). Le tableau I.6⁷⁵ donne les coordonnées atomiques du cristal stillwellite LaBGeO₅.

Tableau I.6. Coordonnées des atomes dans la maille élémentaire du cristal LaBGeO₅⁷⁵

Atome	x/a	y/b	z/c
La	0,58933(6)	0,00074(5)	0
Ge	0,57997(11)	-0,00333(11)	0,5012(4)
B	0,1143(13)	0,0096(14)	0,9794(14)
O ₁	0,3438(8)	0,1900(8)	0,0116(7)
O ₂	0,1870(9)	0,3320(8)	0,3245(8)
O ₃	0,6125(8)	0,4685(9)	0,3409(7)
O ₄	0,4568(10)	0,6101(8)	-0,0108(8)
O ₅	0,0567(10)	0,0436(9)	0,7807(8)

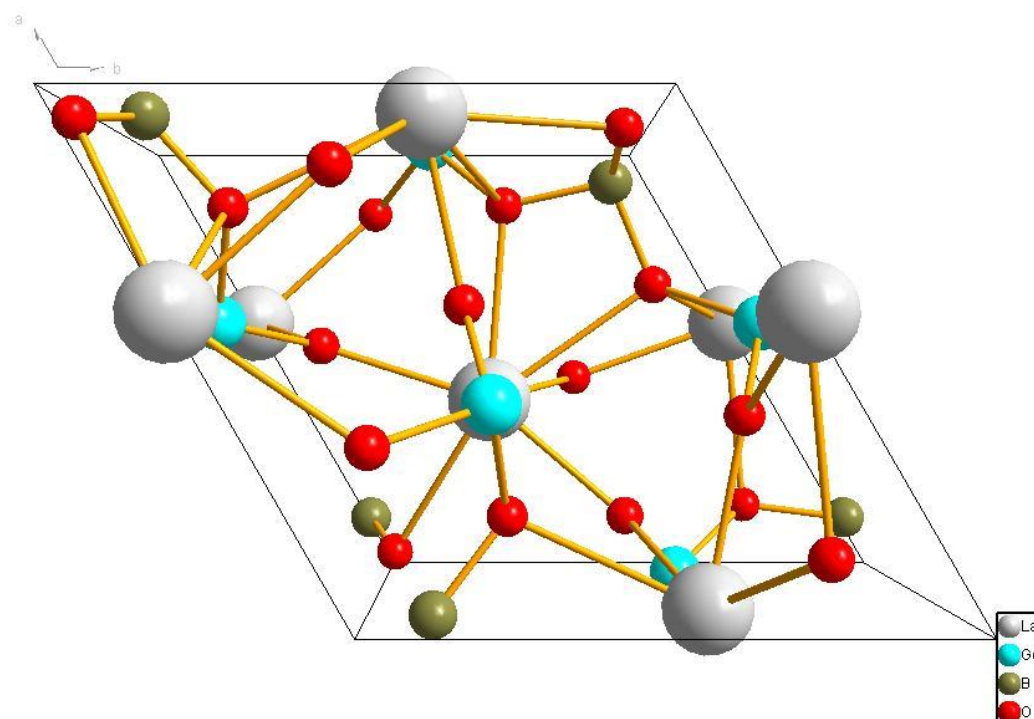


Figure I.20. Structure stillwellite du cristal LaBGeO₅

I.4.b. Croissance cristalline de LBGO

Les travaux concernant la croissance des cristaux de LBGO sont assez limités. Belokoneva et coll.⁷⁶ ont réalisé la croissance de ce type de cristaux par la méthode de Czochralski. Ils ont obtenu un cristal de dimension 25×50 mm avec une vitesse de tirage de 1,0 mm/h. L'analyse thermique du composé LBGO a montré que sa fusion est congruente ($T_f=1150-1200^\circ\text{C}$)^{72,76}.

La croissance des cristaux de LBGO par cette méthode a mis en évidence deux problèmes majeurs⁷⁸: une viscosité très élevée de la phase liquide et une évaporation importante de B_2O_3 durant le tirage.

Récemment Miyazawa et coll.⁷⁹ ont synthétisé des cristaux LBGO, toujours avec la méthode de Czochralski, orientés selon l'axe $\vec{c}$ et avec une vitesse de tirage de 0,5 mm/h. Les monocristaux obtenus dans ces conditions sous un flux d'oxygène avaient un diamètre de 8 mm maximum et étaient incolores et transparents (figure I.21). Les cristaux élaborés dans les mêmes conditions mais sous azote étaient opaques et non transparents, résultat de l'existence de fissures (figure I.22). Une vitesse de tirage supérieure à 1,0 mm/h a abouti à des boules polycristallines.

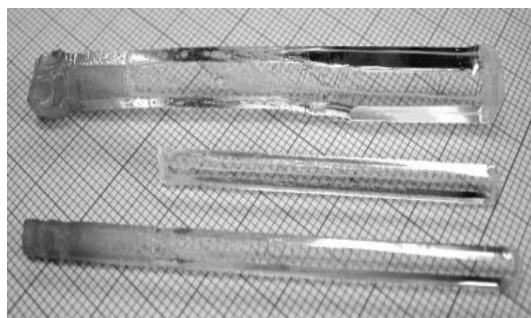


Figure I.21. Barreaux de cristal de LBGO élaborés par la méthode de Czochralski sous oxygène⁷⁹

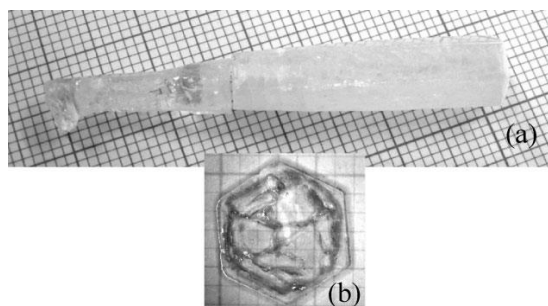


Figure I.22. Cristal LBGO obtenu sous azote⁷⁹

I.4.c. Spectroscopie Raman de LBGO

Pour le groupe d'espace $P3_1$, il y a 23 modes optiques de vibration de type A (totalement symétriques) et E (doublement dégénérés) et un mode acoustique de type A et E⁸⁰. Cela correspond à 69 vibrations optiques actives en IR et Raman et trois vibrations acoustiques.

Les spectres de diffusion Raman du cristal LaBGeO_5 donnés par certains auteurs^{75,81} montrent deux groupes de pics intenses dans les régions 90 à 450 et 780 à 870 cm^{-1} .

Selon Smirnov et coll.⁸², les modes d'étirement impliquant les liaisons B–O et Ge–O sont situés à haute fréquence tandis que ceux impliquant les déformations angulaires sont situés à des fréquences plus faibles. Les modes d'étirement sont localisés dans la fenêtre [750–950 cm^{-1}] et ceux de déformation angulaire dans la fenêtre [250–550 cm^{-1}].

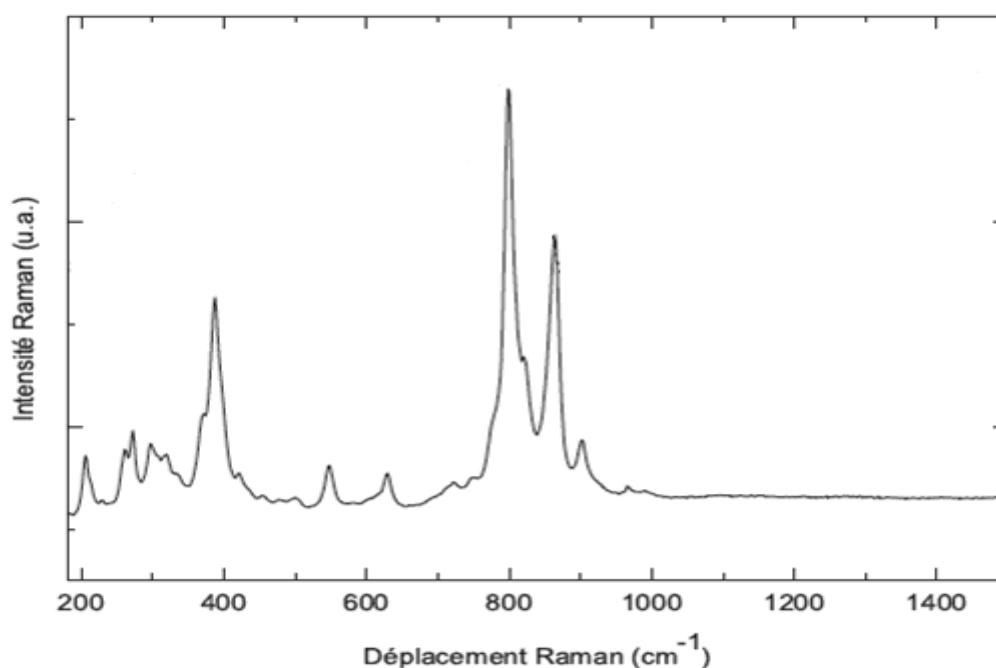


Figure I.23. Spectre Raman du cristal LaBGeO_5 ⁸³

Le pic à 864 cm^{-1} dans le cristal LaBGeO_5 qui est similaire à celui à 853 cm^{-1} dans le composé $\text{Li}_2\text{O-GeO}_2$ est attribué aux modes d'élongation des liaisons Ge–O non pontantes⁸³. 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 ^{75,84}. Les bandes entre 500 et 700 cm^{-1} sont de faible intensité et pourraient être

attribuées aux vibrations des chaînes de tétraèdres BO_4^{75} , 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. En dessous de 220 cm^{-1} , les modes observés impliquent des transitions vibrationnelles du lanthane et des modes de torsion des chaînes hélicoïdales⁸³.

I.4.d. Propriétés optiques linéaires de LaBGeO_5

1/ Transmission

Selon Kaminskii⁷⁵, le cristal LaBGeO_5 est transparent dans un domaine allant de 190 nm à 450 nm (figure I.24). Miyazawa et coll.⁸⁵ ont également effectué la mesure de la transmission optique entre 190 et 390 nm de LBGO (0001) préparé sous oxygène (figure I.25).

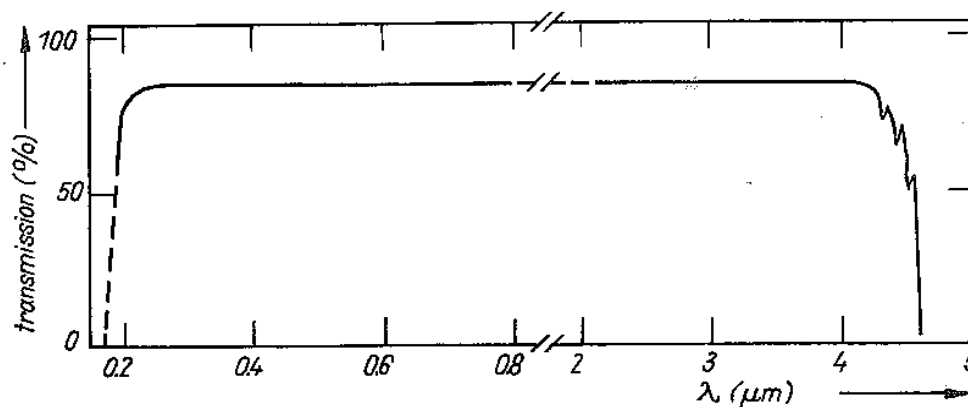


Figure I.24. Spectre de transmission optique du cristal de LaBGeO_5 (épaisseur 1mm) à 300K⁷⁵

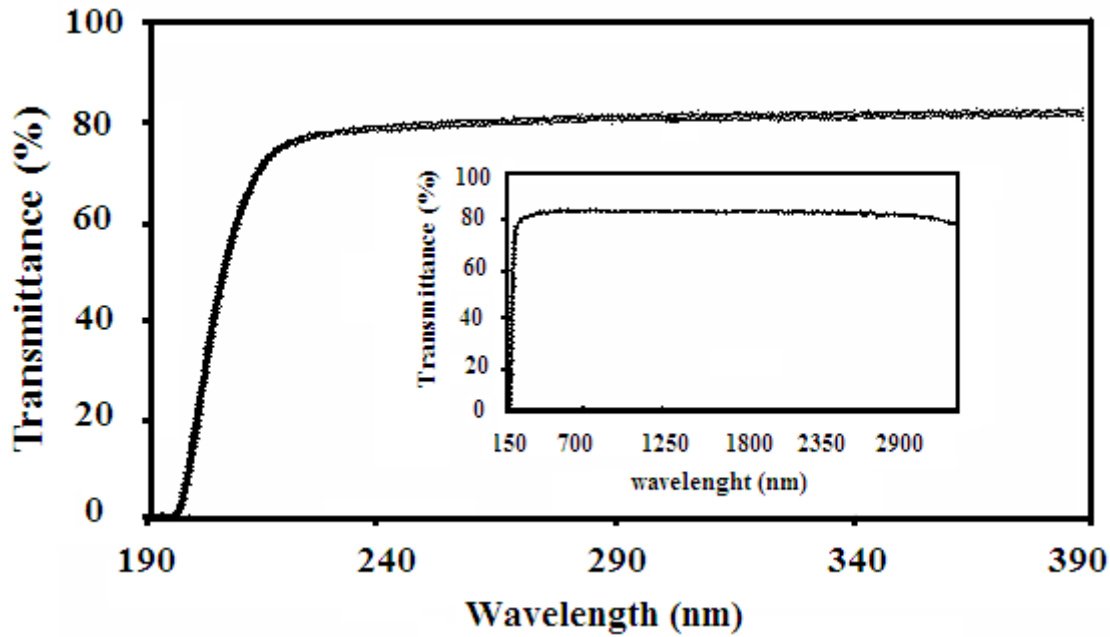


Figure I.25. Spectre de transmission optique de LBGO (épaisseur : 0,65 mm) obtenu par la méthode de Czochralski⁸⁵

La figure I.25 montre que le cristal de LBGO est transparent dans le domaine allant de 225 nm à 3,3 μm avec un seuil d'absorption dans l'UV de 193,5nm.

2/ Indices de réfraction

LBGO est un cristal uniaxe positif. Les indices de réfraction principaux n_o et n_e ont été mesurés par Kaminski et coll.⁷⁵ par la méthode du prisme à 23°C avec une précision de $\pm 5 \times 10^{-4}$. Le tableau I.7 donne les résultats obtenus. L'ajustement des valeurs de $n_{o,e}(\lambda)$ par l'équation de Sellmeier conduit à :

$$n_{o,e}^2 = 1 + \frac{k_{o,e} \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_{o,e}^2} \quad \text{Équation 3}$$

avec $k_o = 2.2209$ et $\lambda_o = 0.1173 \mu\text{m}$, $k_e = 2,3567$ et $\lambda_e = 0.1197 \mu\text{m}$.

La figure I.26 illustre l'évolution des indices avec la longueur d'onde.

Tableau I.7. Indices de réfraction du cristal LaBGeO_5 ⁷⁵

λ^* (μm)	n_o	n_e
0,405 (Hg)	1,8504	1,8925
0,436 (Hg)	1,8422	1,8836
0,488 (Ar)	1,8322	1,8729
0,492 (Hg)	1,8318	1,8722
0,532 (Nd^{3+} , SHG)	1,8263	1,8663
0,546 (Hg)	1,8247	1,8646
0,577 (Hg)	1,8216	1,8613
0,589 (Na)	1,8201	1,8596
0,633 (He-Ne)	1,8166	1,8558
1,064 (Nd^{3+})	1,8023	1,8395
1,152 (He-Ne)	1,8012	1,8391

Selon Kaminskii et coll.⁷⁵, ce cristal peut avoir deux types d'accord de phases, ee-o (accord de phase de type I) et oe-o (accord de phase de type II). Dans la même étude⁷⁵, les calculs ont montré que des interactions de type ee-o (oe-o) peuvent être réalisées pour générer un faisceau du second harmonique aux longueurs d'onde fondamentales $\lambda \geq 0.849$ (1.184) μm . Pour $\lambda \approx 0.849$ (1.184) μm , les directions d'accord de phase font un angle de 90° avec l'axe optique c. Pour λ compris entre ~ 3 et $3,5$ μm , cet angle diminue dans l'intervalle 20° - 30° . Ces estimations sont vraies si la dépendance de la dispersion donnée par l'équation précédente est conservée pour les grandes longueurs d'onde, dans la plage de transparence du cristal mais pour lesquelles les valeurs de n_o et n_e n'ont pas été mesurées⁷⁵.

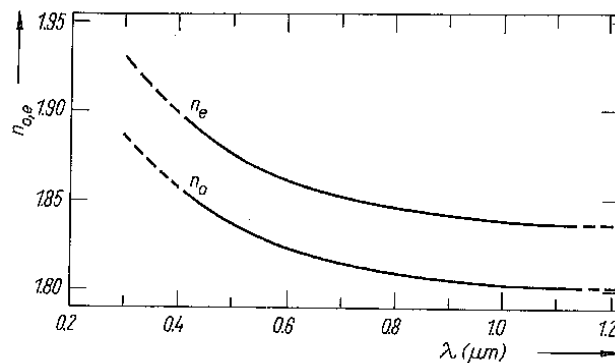


Figure I.26. $n_{o,e}(\lambda)$ du cristal optiquement positif LaBGeO_5 à 300K.⁷⁵

3/ Biréfringence

La biréfringence $\Delta n = n_e - n_o$ a également été mesurée par Yokota et coll.⁸⁸ sur des échantillons de LBGO Y-cut, de trois épaisseurs différentes (163, 445 et 844 μm) en utilisant la procédure d'imagerie de biréfringence⁸⁶, basée sur la méthode du polariseur rotatif⁸⁷. Les données ont été collectées à partir de la température ambiante jusqu'à 827,1 K.

Les résultats obtenus montrent que la biréfringence existe au-delà de la température de transition ferro-paraélectrique (figure I.27). Un changement de la pente est observé autour de 817,2 K. Cette valeur a donc été attribuée à la température de transition ferro-paraélectrique T_C . Elle est légèrement supérieure à la valeur obtenue lors des mesures de GSH (802,5 K). D'après les auteurs, cet écart est probablement dû à l'utilisation de fours différents pour les mesures de GSH et de biréfringence.

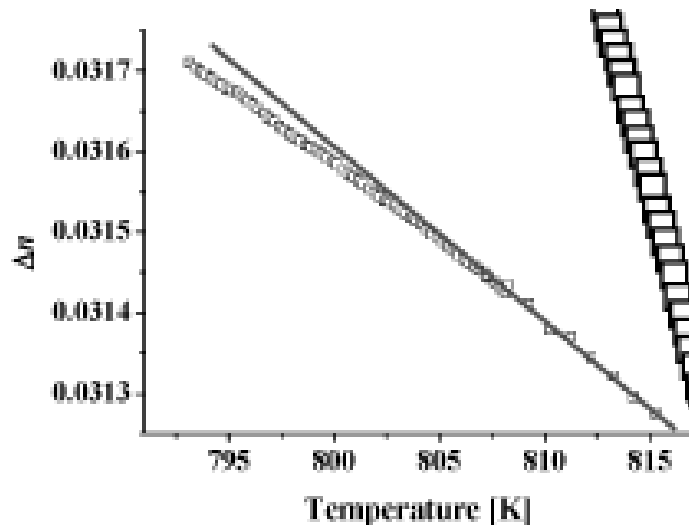


Figure I.27. Influence de la température sur la biréfringence de LBGO. La ligne en traits pleins correspond à un ajustement linéaire des valeurs au-delà de la transition ferro-paraélectrique.⁸⁸

I.4.e. Propriétés optiques non linéaires de LBGO

Génération du second harmonique (GSH)

Comme nous l'avons vu dans le paragraphe précédent présentant ses propriétés linéaires, de par sa symétrie, LaBGeO_5 est uniaxe. Dans ces conditions, les composantes indépendantes du tenseur des coefficients non linéaires sont : d_{11} , d_{22} , d_{31} et d_{33} . Leurs valeurs ont été déterminées par Kaminskii et coll.⁷⁵ et sont données dans le tableau I.8 ainsi que les valeurs correspondantes des longueurs de cohérence.

Tableau I.8. Coefficients non linéaires et longueurs de cohérence pour la GSH pour LaBGeO₅ à 300 K et $\lambda=1,064 \mu\text{m}$

Ij	d _{ij} (pm/V)	l _{ij} (μm)
11	0,76	11,14
22	0,38	11,14
33	0,57	10,26
31	0,68	4,16

L'évolution des coefficients d_{11} et d_{31} , normalisés par rapport à leur valeur à température ambiante, a été étudiée par Yokota et coll.⁸⁸ par la méthode des franges de Maker. Les résultats de ces expériences, présentés dans la figure I.28 montrent que l'efficacité de la conversion par génération du second harmonique ne varie pas avec la température jusqu'à 700 K. Au-delà de 700 K, tous les coefficients d_{22} , d_{31} et d_{33} diminuent progressivement jusqu'à disparaître à une température de 802,5 K. Ceci indique qu'une transition de phase ferroélectrique a lieu à cette température. D'autre part, la valeur de d_{11} reste significative au-delà de cette température de 802,5 K, ce qui signifie que la phase à haute température est encore non-centrosymétrique, associée à un groupe d'espace qui serait $P3_12$.

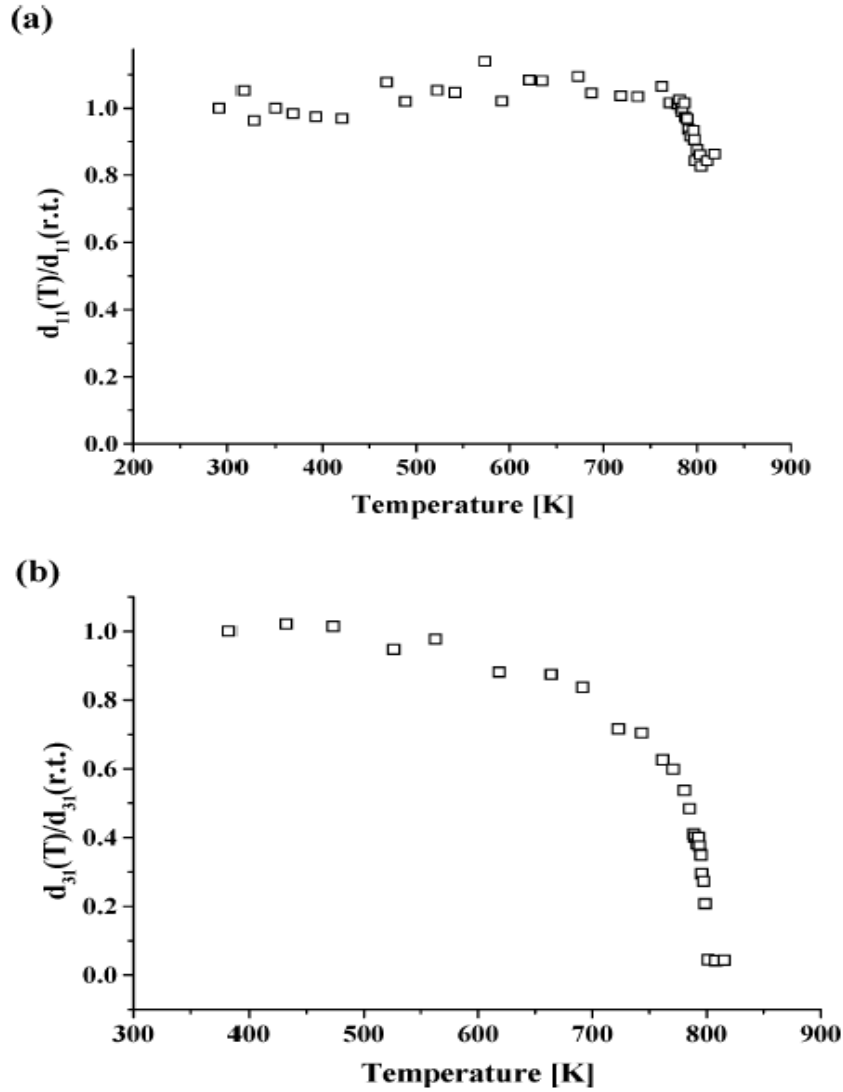


Figure I.28. Variation avec la température des coefficients non linéaires d_{11} (a) et d_{31} (b) de LBGO⁸⁸

La figure I.29 donne l'évolution des longueurs de cohérence des coefficients d_{11} et d_{31} avec la température. On constate qu'elles ne varient pratiquement pas au cours du chauffage, jusqu'à environ 800K.

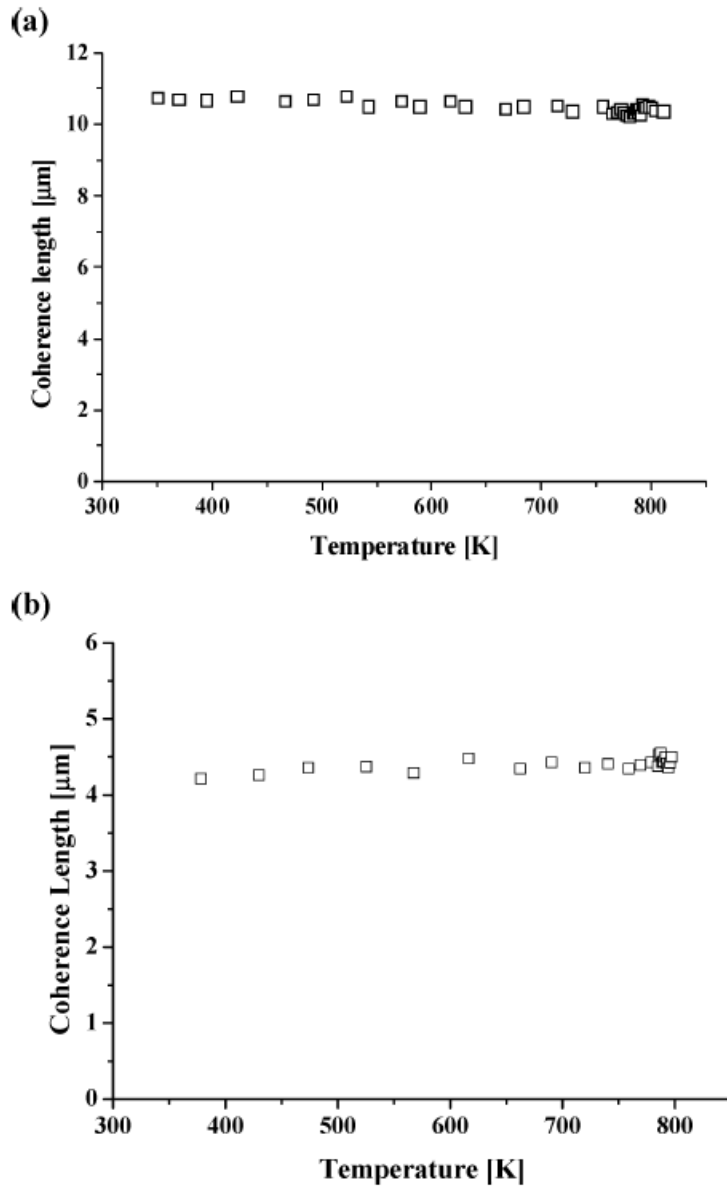


Figure I.29. Evolution avec la température des longueurs de cohérence des coefficients d_{11} (a) et d_{31} (b) de LBG

Le tableau I.9⁸⁸ présente les valeurs des longueurs de cohérence qui sont exprimées par :

$$l_c = L \left(\frac{1}{\sqrt{1 - \left(\frac{\sin \theta_{\max}}{n}\right)^2}} - \frac{1}{\sqrt{1 - \left(\frac{\sin \theta_{\min}}{n}\right)^2}} \right) \quad \text{Équation 4}$$

$\theta_{\max}$ et $\theta_{\min}$ correspondant à l'angle de rotation où l'intensité du second harmonique prend respectivement une valeur maximale et minimale.

Tableau I.9. Longueurs de cohérence de LBGO⁸⁸

Coefficient	Longueur de cohérence [μm]
d_{11}	11
d_{22}	11
d_{31}	4,2
d_{33}	10,3

I.5. Fluoroborate de calcium et de baryum BaCaBO_3F (BCBF)

Les cristaux optiques non linéaires à base de fluoroborate présentent beaucoup d'intérêt en raison de leurs excellentes propriétés optiques. Par exemple, le cristal $\text{KBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$ (KBBF)⁸⁹, possède, pour la génération du second harmonique, un coefficient non linéaire d_{11} deux fois plus élevé que le coefficient d_{36} de KH_2PO_4 (KDP) et une large zone de transparence allant de 155 jusqu'à 3660 nm. Mais l'utilisation de ce cristal est limitée en raison des difficultés présentées par la croissance et par la toxicité du béryllium. Dans le but de développer de nouveaux matériaux optiques non linéaires, les études se sont orientées vers des matériaux de type fluoroborate, exempts de béryllium.

Après l'étude réalisée par Keszler et coll.⁹⁰ en 1994 sur la structure cristalline du cristal BaCaBO_3F (BCBF), la croissance de cristaux dopés Yb^{3+} par la méthode de Czochralski, les propriétés spectroscopiques et non linéaires de ces cristaux ont été reportées par Schaffers et coll.^{91,92} en 1996. Selon cette étude, BCBF présente un certain potentiel comme matériau auto-doubleur de fréquences dans le domaine visible. D'après Xu et coll.⁹³, le matériau construit à partir de groupements $[\text{BO}_3]^{3-}$ et contenant du fluor, devrait avoir un seuil d'absorption UV inférieur à 190 nm, ce qui lui confère un intérêt certain pour la conversion de fréquences dans le domaine UV.

I.5.a .Structure cristallographique de BaCaBO_3F

Le fluoroborate de calcium et de baryum BaCaBO_3F , de structure hexagonale cristallise dans le groupe d'espace $P6_2m$. Les paramètres de mailles ont pour valeurs $a=9,049\text{\AA}$ et $c=4,326\text{\AA}$ et chaque maille contient trois unités structurales ($Z=3$)⁹⁰. La

résolution la plus récente de la structure est due à Xu et coll.⁹³ qui l'ont effectuée par la méthode de Rietveld sur un cristal broyé. La structure est composée de couches contenant des atomes de baryum et de fluor, alternant avec des couches contenant des atomes de calcium et de bore (figure I.30).

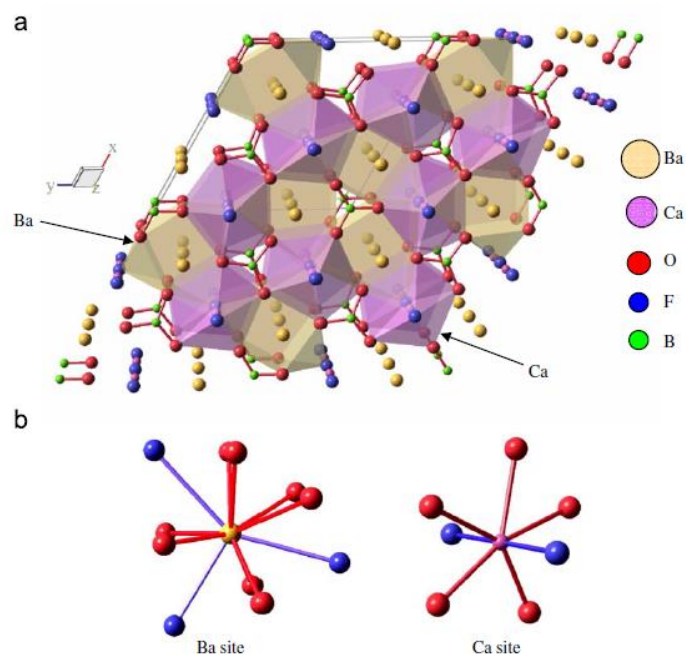


Figure I.30. (a) Structure du cristal BCBF et (b) polyèdres de coordination des atomes Ba et Ca dans BCBF⁹³

Le tableau I.10 donne les différentes positions atomiques, d'après Xu et coll., pour le matériau étudié.

Tableau I.10. Coordonnées atomiques et paramètres d'agitation thermique de BaCaBO₃F⁹³

Atome	Site	X	Y	Z	B(Å ²)
Ba	3g	0,2870(1)	0	0,5	0,715 (2)
Ca	3f	0,6132(4)	0	0	0,715 (2)
B1	2c	0,6667	0,3333	0	
	1a	0	0	0	0,715 (2)
	6j	0,5048(7)	0,1909(8)	0	0,715 (2)
	6i	-0,140(1)	0	0,135(2)	0,715 (2)
	3g	0,659(1)	0,057 (2)	0,5	0,715 (2)

L'atome Ba est en coordinence 11 avec huit atomes d'oxygène et trois atomes de fluor. Les distances moyennes Ba-O et Ba-F sont, respectivement, 2,80 et 3,09 Å. L'atome voisin Ca est en coordinence 8 avec deux atomes de fluor (distance moyenne Ca-F de 2,22 Å) et six atomes d'oxygène (distance moyenne Ca-O de 2,41 Å). Deux atomes Ca dans les couches adjacentes sont reliés par des atomes de F, formant ainsi des chaînes Ca-F-Ca avec un angle de $178 \pm 3^\circ$ tout au long de la direction [100].⁹⁰

Les atomes de bore sont reliés à trois atomes d'oxygène formant les groupes $[\text{BO}_3]^{3-}$ responsables des propriétés optiques de ce type de borate. La distance moyenne B-O est de 1,39 Å. Les orientations relatives des groupes $[\text{BO}_3]^{3-}$ dans le plan (001) sont représentées dans la figure I.31⁹³. Cet arrangement des groupes $[\text{BO}_3]^{3-}$ est favorable à une biréfringence allant de modérée à importante³⁵.

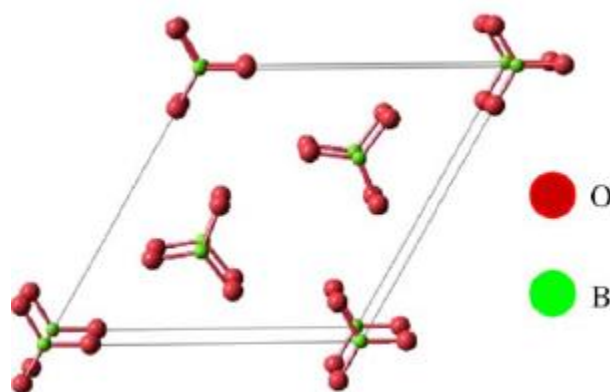


Figure I.31. Groupes $[\text{BO}_3]^{3-}$ de BCBF dans le plan (001)⁹³

I.5.b. Croissance cristalline de BCBF

Aucune étude antérieure à nos travaux n'a été réalisée sur la croissance de fibres monocristallines de BCBF. Dans la littérature on peut relever quelques publications sur la croissance de monocristaux massifs de ce type de cristal par les méthodes de Czochralski⁹³ et Kyropoulos⁹⁴.

L'analyse thermique du matériau BCBF montre que sa fusion est congruente. Zhang et coll.⁹⁴ note la présence d'un pic endothermique au chauffage à 1083,4°C. Ce résultat a été confirmé par Xu et coll.⁹³ et par Li et coll.⁹⁵ qui ont obtenu un pic endothermique au chauffage respectivement à 1096°C et à 1100°C et un pic exothermique au refroidissement autour de 1025°C (figure I.32)⁹³.

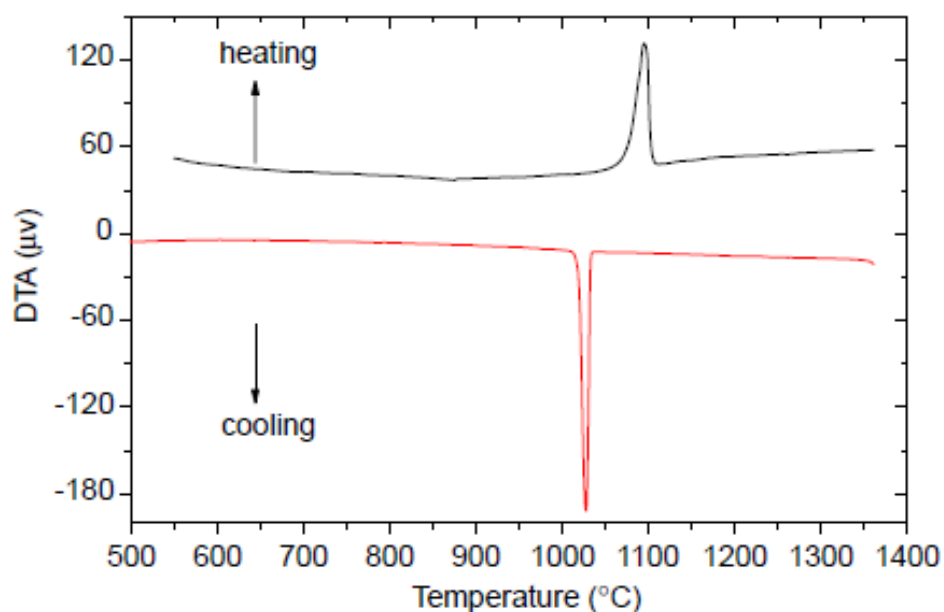


Figure I.32. Analyse thermique différentielle de BCBF au chauffage et au refroidissement⁹³

En 1996, Schaffers et coll.⁹¹ ont élaboré pour la première fois des cristaux de Yb^{3+} : BaCaBO_3F . Depuis cette période et jusqu'à 2006, aucune étude supplémentaire sur les cristaux de BaCaBO_3F n'a été signalée. En 2006, Zhang et coll.⁹⁴ ont obtenu des cristaux massifs de BCBF par la méthode de Kyropoulos. Au départ, les poudres sources placées dans un creuset en platine (volume 60 cm^3) sont chauffées jusqu'à la fusion à 1100°C avec une vitesse de $80\text{-}100^\circ\text{C/h}$. Cette température est maintenue pendant 10 à 24 h pour assurer l'homogénéité du mélange. Ensuite, la solution est refroidie jusqu'à 1080°C avec une vitesse de 10°C/h . A cette température, un fil en platine, fixé sur un tube en alumine, est plongé dans le liquide qui est ensuite refroidi lentement avec une vitesse de $0,15^\circ\text{C/jour}$. Ainsi, quelque cristaux incolores se forment sur le fil de platine qui seront ensuite utilisés comme germes. Afin de préparer de gros cristaux par la méthode de Kyropoulos, le germe monocristallin est plongé dans la solution chauffée à 1090°C . La température est ensuite abaissée, avec une vitesse de $0,2^\circ\text{C/min}$, jusqu'à la fin de la croissance. Une rotation du cristal à 10 tours par minute est appliquée pendant sa croissance. A la fin de la croissance, le cristal est retiré du bain et refroidi jusqu'à température ambiante à une vitesse de 30°C/h . Dans ces conditions, les auteurs ont obtenu des cristaux de dimensions $36 \times 27 \times 9$ et $39 \times 23 \times 12 \text{ mm}^3$ (figure I.33) optiquement transparents dans le visible.

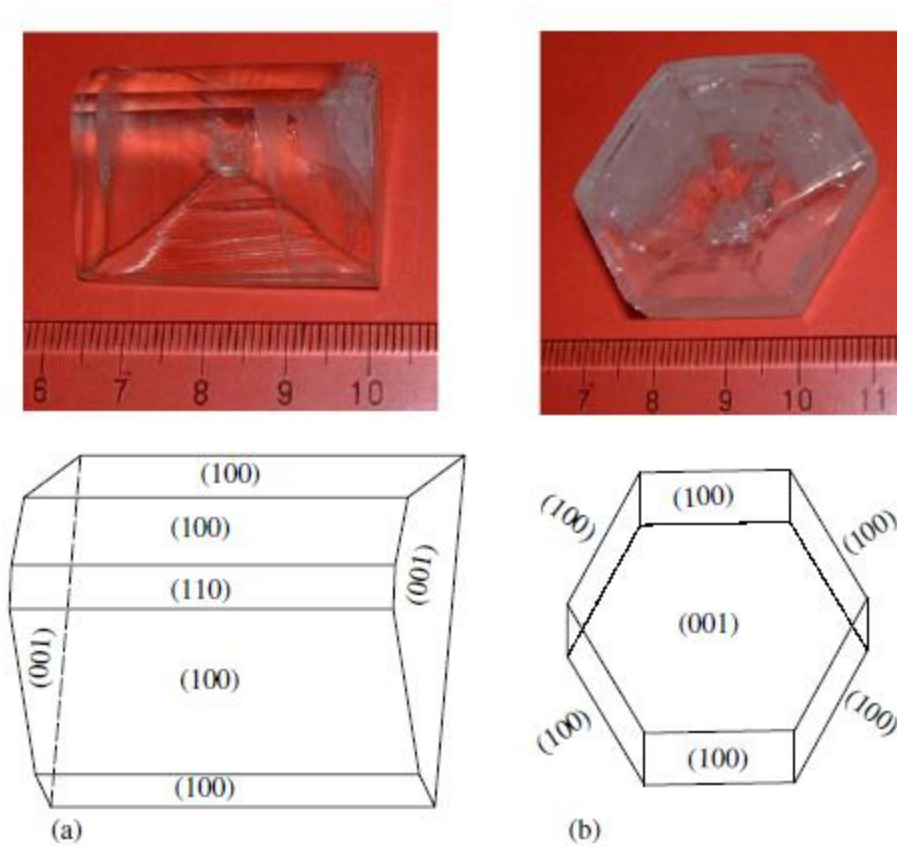


Figure I.33. Morphologie des cristaux BCBF élaborés sous différents orientations : (a) germe d'orientation $\vec{b}$, dimension du cristal $36 \times 27 \times 9 \text{ mm}^3$; (b) germe d'orientation $\vec{c}$, dimension du cristal $39 \times 23 \times 12 \text{ mm}^3$.⁹⁴

En 2009, Xu et coll.⁹³ ont élaboré des cristaux massifs de BCBF sous air par la méthode de Czochralski. Utilisant un fil en platine comme germe, la croissance a été amorcée avec une vitesse de tirage de 0,2mm/h et de rotation de 20 tours par minute. Avec ces conditions, des monocristaux sans inclusions de diamètre 14mm et longueur 35mm ont été obtenus (figure I.34). Selon les auteurs, la qualité cristalline des cristaux obtenus par la méthode Czochralski était meilleure que celle des cristaux élaborés par la technique Kyropoulos.



Figure I.34. Cristal de BCBF élaboré par la méthode de Czochralski⁹³

Récemment, en 2013, Li et coll.⁹⁵ ont élaboré des cristaux de BCBF à partir d'un flux de NaF afin de diminuer la température de croissance. Un germe cristallin d'orientation [001] est plongé dans le liquide des poudres sources fondues qui est ensuite refroidi à une vitesse de 0,1 à 1 °C/jour. Avec une rotation de 20-30 rpm et une vitesse de tirage de 0,1 à 1mm/jour, ils ont obtenu des cristaux de dimension 32×33×14mm³ (figure I.35).

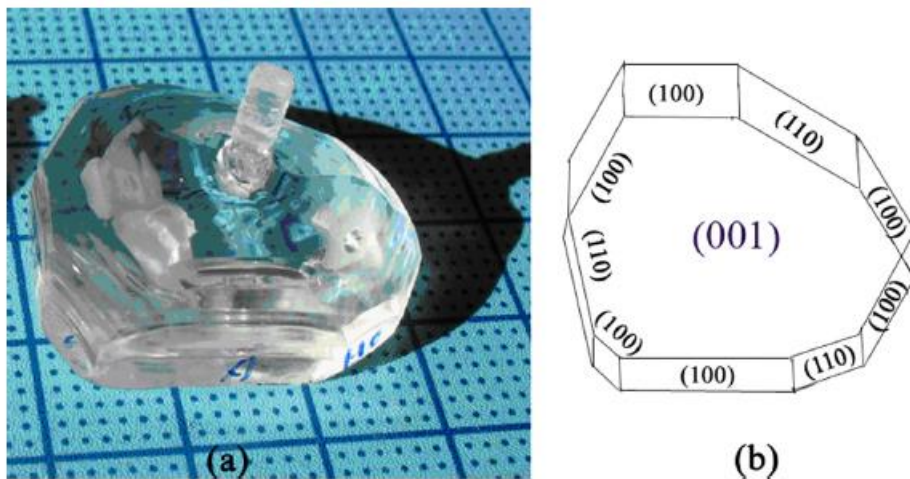


Figure I.35. Morphologie du cristal de BaCaBO₃F⁹⁵

I.5.c. Propriétés optiques linéaires de BCBF

1/ Transmission

Les mesures de transmission optique ont été effectuées par Wang et coll.⁹⁶ et Xu et coll.⁹³. La mesure effectuée à température ambiante par Wang et coll.⁹⁶ entre 180 et 3000 nm (figure I.36), montre que ce cristal est transparent dans le domaine allant du l'UV à l'infrarouge (220 à 2500nm) avec une transmission maximale d'environ 80%. Le seuil d'absorption UV est à 220 nm.

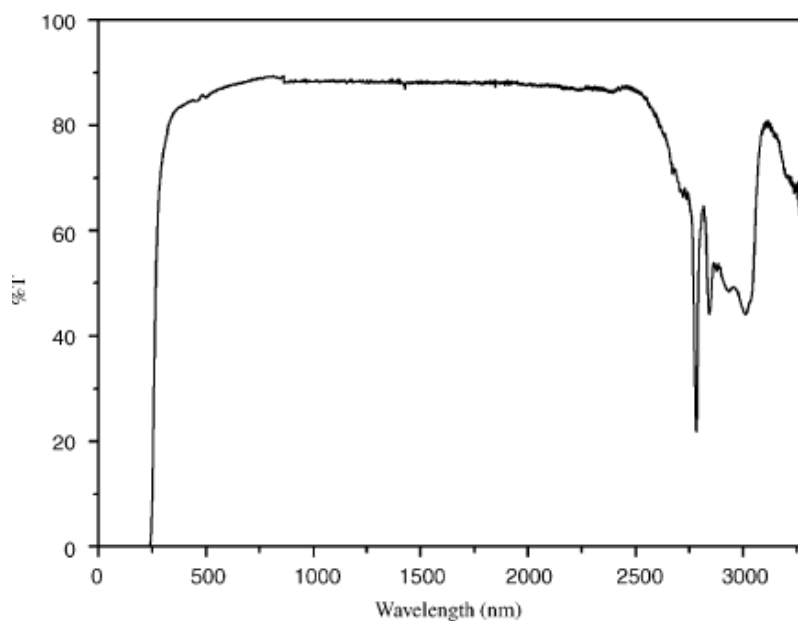


Figure I.36. Spectre de transmission optique de BCBF⁹⁶

La mesure réalisée par Xu et coll.⁹³ montre un seuil d'absorption légèrement plus faible à 210 nm que celui obtenu précédemment par Xu et coll. (figure I.37). Selon les auteurs, cette valeur est plus élevée que celle attendue en dessous de 190 nm du fait que le cristal est construit à partir de groupes $[\text{BO}_3]^{3-}$ et contient du fluor. Ce résultat serait dû à la présence de défauts dans le cristal élaboré.

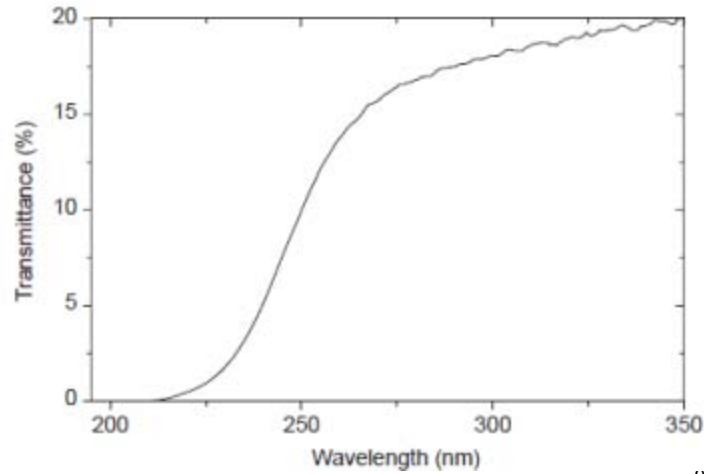


Figure I.37. Spectre de transmission optique de BCBF⁹³

2/ Indices de réfraction

Les mesures des indices de réfraction des cristaux de BCBF ont été réalisées par Wang et coll.⁹⁶ et Xu et coll.⁹³. Wang et coll.⁹⁶ ont effectué ces mesures par la méthode du minimum de déviation à des longueurs d'onde entre 404,4 et 1068 nm, sur des cristaux de BCBF élaborés par la technique Kyropoulos. Les résultats obtenus ont montré que BCBF est un cristal uniaxial négatif. Les équations de Sellmeier déterminées à partir des valeurs expérimentales obtenues sont:

$$n_o^2 = 2,7175 + \frac{0,01871}{\lambda^2 - 0,01738} - 0,007995\lambda^2 \quad \text{Équation 5}$$

$$n_e^2 = 2,5604 + \frac{0,01623}{\lambda^2 - 0,01725} - 0,003650\lambda^2 \quad \text{Équation 6}$$

Les courbes calculées à partir de l'équation de Sellmeier et les indices de réfraction expérimentaux sont présentés dans la figure I.38.

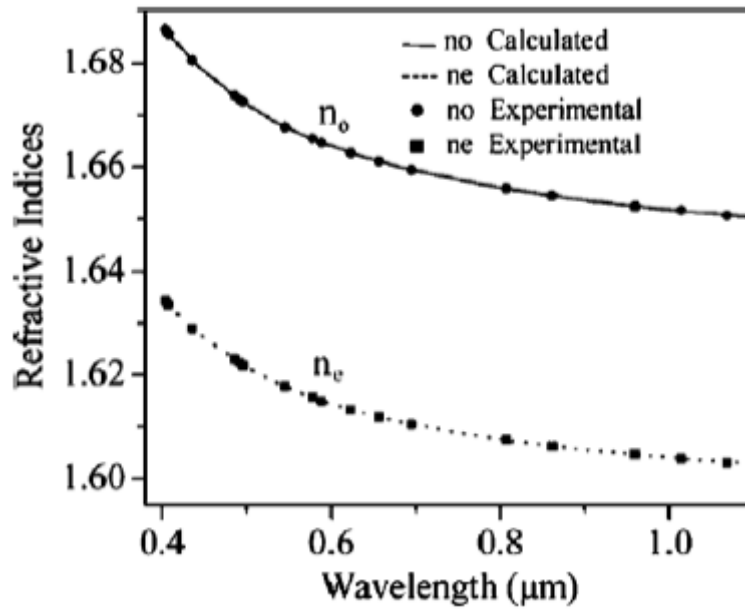


Figure I.38. Courbes des indices de réfraction⁹⁶

Les résultats des mesures des indices de réfractions réalisées par Xu et coll.⁹³ entre 266 et 1064 nm sur des cristaux élaborés par la technique de Czochralski sont similaires aux résultats obtenus par Wang et coll.⁹⁶.

I.5.d. Propriétés optiques non linéaires de BCBF

1/ Génération du second harmonique (GSH)

A partir des équations de Sellmeier établies par Xu et coll.⁹³, les longueurs d'onde limites d'accord de phase de type I et de type II sont respectivement 622 et 855 nm (figure I.39). Les angles d'accord de phase de type I et de type II calculés pour la conversion 1064→532 nm sont respectivement de 36,9° et 56°.

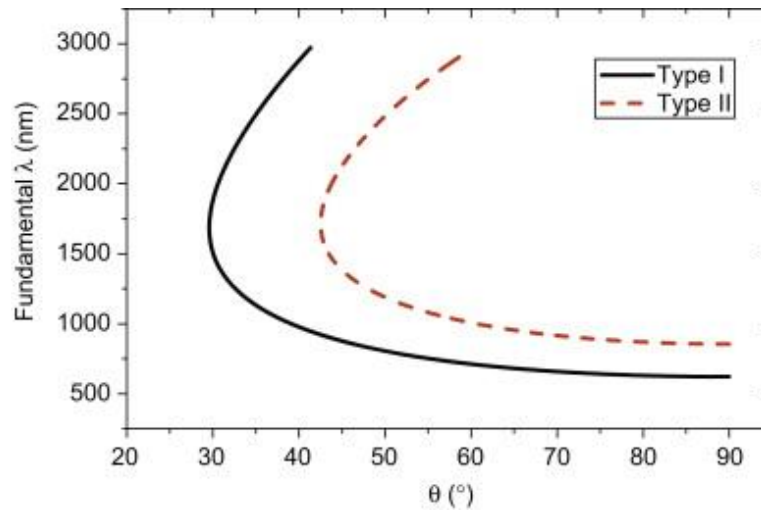


Figure I.39. Angles d'accord de phase de type I et II en fonction de la longueur d'onde fondamentale⁹³

La figure I.40 illustre les courbes calculées des angles d'accord de phase de type I et de type II données par Wang et coll.⁹⁶. Les longueurs d'onde limites d'accord de phase de type I et II pouvant être atteintes par un processus de génération de second harmonique sont respectivement 311 nm et 428 nm. Les angles d'accord de phase type I et de type II calculés pour la génération de second harmonique à 1064 nm sont de 36,2° et 55,9°. Ces valeurs sont comparables à celles obtenues par Xu et coll.⁹³.

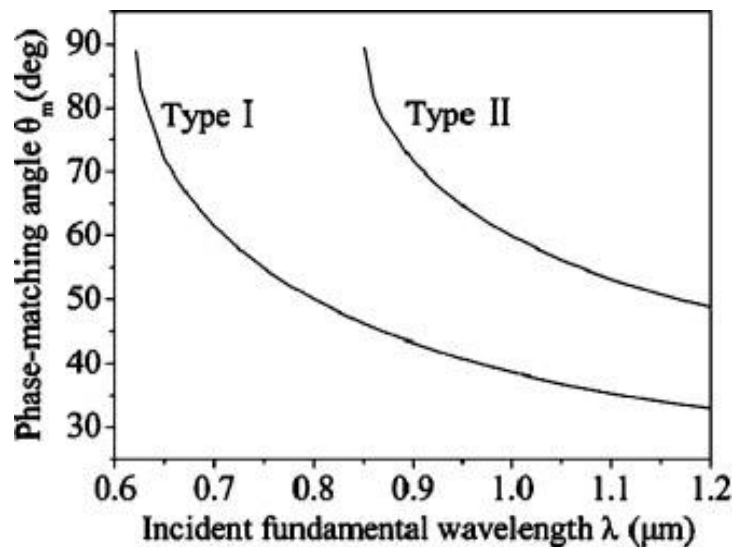


Figure I.40. Courbe calculée d'accord de phase de type I et II⁹⁶

2/ Coefficient optique non linéaire

Etant donné que BaCaBO₃F appartient au groupe d'espace $P\bar{6}2m$, il ne dispose que d'un seul coefficient indépendant non linéaire d_{22} . Le coefficient d_{22} du BCBF exprimé par rapport au coefficient d_{36} du cristal KDP, pris comme matériau de référence, est :

$$d_{22} = (0.74 \pm 0.003) d_{36}^{96}$$

Les coefficients non linéaires effectifs pour un accord de phase de type II et I sont donnés par Wang et coll.⁹⁶ :

$$d_{\text{eff}}^{\text{I}} = -d_{22} \cos \theta \sin 3\varphi \quad \text{Équation 7}$$

$$d_{\text{eff}}^{\text{II}} = d_{22} \cos^2 \theta \cos 3\varphi \quad \text{Équation 8}$$

θ est l'angle d'accord de phase (angle entre l'axe optique et la direction de propagation) et φ est l'angle d'azimut. Dans la même étude⁹⁶, la longueur de cohérence de BCBF a été également calculée : $l_{22} = 14,16 \pm 0,12 \mu\text{m}$.

Références

- ¹ K. Xu, L. Gheorghe, P. Loiseau, G. Aka, J. Lejay, D. Rytz, P. Villeval, A. Maillard, P. Georges, L. Mc Donagh, F. Salin, UVX 2008, 9ème colloque sur les sources cohérentes et incohérentes UV, VUV et X –Applications et développement récents, 93-99 (2009)
- ² J. I. Pankove, MRS Internet J. Nitride Semicond. Res. 2 (1997) 19
- ³ L. Nahon, E. Renault, M.E. Couprie, F. Mérola, P. Dumas, M. Marsi, A. Taleb-Ibrahimi, D. Nutarelli, R. Roux, M. Billardon, Nucl. Instrum. methods, 429 (1-3) (1999) 489-496
- ⁴ Conseil d'évaluation des technologies de la santé du Québec. Le laser excimer en ophtalmologie", CETS, xi- 103 p. mise à jour de l'état des connaissances (CETS 2000-2 RF), Montréal (2000)
- ⁵ K. Xu, P. Loiseau, G. Aka, J. Lejay, Cryst. Growth Des. 9 (2009) 2235-2239
- ⁶ I. Akasadi, H. Amano, Y. Koide, K. Hiramatsu, N. Sawaki, J. Cryst. Growth, 98 (1989) 209-219
- ⁷ K. Naniwae, S. Ithoh, H. Amano, K. Ithot, K. Hiramatsu, I. Akasaki, J. Cryst. Growth, 99 (1990) 381-384
- ⁸ T. Sasaki, Y. Mori, M. Yoshimura, Y. K. Yap, T. Kamimura, Mater. Sci. Eng. 30 (2000) 1-54
- ⁹ W.F. Hagen, PC Magnante, J. Appl. Phys. 40 (1969) 219-224
- ¹⁰ W.L. Smith, Appl. Opt. 16 (1977) 1798
- ¹¹ G. Nath, Haussuhl S, Appl. Phys. Lett. 14 (1969) 154-156
- ¹² F.R. Nash, J.G. Bergman, G.D. Boyd, E.H. Turner, J. Appl. Phys. 40 (1969) 5201-5206
- ¹³ G.D. Boyd, R.C. Miller, K. Nassau, W.L. Bond, Savage A Appl. Phys. Lett. 5 (1964) 234-236
- ¹⁴ Y. Wu, T. Sasaki, S. Nakai, A. Yokotani, H. Tang, C. Chen, Appl. Phys. Lett. 62 (1993) 2614-2616
- ¹⁵ C.F. Dewey Jr, W.R. Cook Jr, R.T. Hodgson, J.J. Wynne, Appl. Phys. Lett. 26 (1975) 714-716
- ¹⁶ C. Chen, B. Wu, A. Jiang, G. You, Sci Sin Ser B 28 (1985) 235-243
- ¹⁷ C. Chen, Y. Wu, A. Jiang, G. You, R. Li, S. Lin, J. Opt. Soc. Am. B 6 (1989) 616-621
- ¹⁸ L. Mei, Y. Wang, C. Chen, B. Wu, J. Appl. Phys. 74 (1993) 7014-7015
- ¹⁹ C. Chen, Y. Wang, B. Wu, K. Wu, W. Zeng, L. Yu, Nature (London) 373 (1995) 322-324

- ²⁰ T. Sasaki, I. Kuroda, S. Nakajima, K. Yamaguchi, S. Watanabe, Y. Mori, S. Nakai, Advanced Solid-State Lasers, in: T.Y. Fan, B. Chai (Eds), OSA Proceeding Series, Vol. 24, Paper WD3, Optical society of America, Washington, DC, 1995.
- ²¹ Y. Mori, I. Kuroda, S. Nakajima, T. Sasaki, S. Nakai, Appl. Phys. Lett. 67(1995) 1818-1820
- ²² T. Sasaki, Y. Mori, I. Kuroda, S. Nakajima, K. Yamaguchi, S. Watanabe, S. Nakai, Acta. Crystallogr. Sect. C 51(1995) 2222-2224
- ²³ M. Iwai, T. Kobayashi, H. Furuya, Y. Mori, T. Sasaki, Jpn. J. Appl. Phys. 36 (1997) 276-278
- ²⁴ T. Kobayashi, H. Furuya, M. Yoshimura, H. Sakai, Y. Mori, T. Sasaki, S. Nakai, K. Shimamura, T. Fukuda, in Proceeding of the International Symposium on Laser and Nonlinear Optical Materials, Singapore, 3-5 Novembre 1997, p 317-319
- ²⁵ H. Furuya, M. Yoshimura, T. Kobayashi, K. Murase, Y. Mori, T. Sasaki, J. Cryst. Growth 198/199(1999) 560-563
- ²⁶ M. Yoshimura, H. Furuya, T. Kobayashi, K. Murase, Y. Mori, T. Sasaki, Opt. Lett. 24 (1999) 193-195
- ²⁷ Z-G. Hu, T. Higashiyama, M. Yoshimura, Y.K. Yap, Y. Mori, T. Sasaki, Jpn. J. Appl. Phys. 37 (1998) 1093-1095
- ²⁸ Z-G. Hu, Y. Mori, T. Higashiyama, M. Yoshimura, Y.K. Yap, Y. Kagebayashi, T. Sasaki, Electro-optic and second harmonic generation materials, devices, and application II. Proc. SPIE 3556 (1998) 156-161
- ²⁹ R. Komatsu, T. Sugawara, K. Sassa, N. Sarukura, Z. Liu, S. Izumida, Y. Segawa, S. Uda, T. Fukuda, K. Yamanouchi, Appl. Phys. Lett. 70 (1997) 3492-3494
- ³⁰ S. Uda, R. Komatsu, T. Sugawara, N. Sarukura, T. Fukuda, in: T. Sasaki (Ed), Proceeding of the International Symposium on Laser and Nonlinear Optical Materials, Singapore, Oxford Grap. Print, Singapore (1997) 320-323
- ³¹ M. Bourezzou, thèse :Caractérisation de nouveaux borates pour le doublage de fréquence aux longueurs d'ondes VUV :endommagement optique, Université de Lorraine, Metz, France, 2014
- ³² C.T. Chen, Y. Wu, R. Li, Int Rev Phys Chem, 8 (1989) 65-91
- ³³ C.T. Chen, Science and Technology, an International Handbook, vol. 15, ed. by V.S. Letokhov, C.V. Shank, Y.R. Shen, H. Walther (Harwood, Chur, Switzerland 1993) Chap. 1 (1993)

- ³⁴ C.T. Chen, N. Ye, J. Liu, J. Jiang, W. Zeng, B. Wu, *Adv. Mater.*, 11 (13) (1999) 1071-1078
- ³⁵ C. Chen, Z. Lin, Z. Wang, *Appl. Phys. B- Lasers O.*, 80 (2005) 1-25
- ³⁶ C.T. Chen, L. Bai, Z.Z. Wang, R.K. Li, *Journal of Crystal Growth*, 292 (2) (2006)169-178
- ³⁷ J.Speussier, “Jan Czochralski et la méthode de tirage” , *Bull. GFCC*,1999
- ³⁸ J. Czochralski, “ No title”, *Z. Phys. Chem.*, 92 (1918) 219
- ³⁹ S.Wu, G.Wang, J. Xie, X. Wu, Y.Zhang, X. Lin, *J. Cryst. Growth*, 245 (2002) 84-86
- ⁴⁰ M. Senthilkumar, M. Kalidasan, Sugan, R. Dhanasekaran, *J. Cryst. Growth*, 362 (2013) 202-206
- ⁴¹ Simon Ilas, thèse : Synthesis and characterization of nonlinear materials for UV solid-state lasers, université Pierre et Marie Curie- Paris IV, Juillet 2014
- ⁴² P. Gavryushkin , L. Isaenko , A. Yelissev , V. Gets , O. Il'ina , *Cryst. Growth Des.*, 12 (1)(2012) 75-78
- ⁴³ F. Li, S. Pan X. Hou, and J. Yao, *Cryst. Growth Des.*, 9 (2009) 4091-4095
- ⁴⁴ The Science Behind the Technology, <http://rmdinc.com/kyropoulos/>
- ⁴⁵ Zhao Shuqing, Huang Chaoen, Zhang Hongwu, *J. Cryst. Growth*, 99 (1990) 806-810
- ⁴⁶ C.T. Chen·G.L. Wang·X.Y. Wang·Z.Y. Xu, *Appl. Phys. B* 97 (2009) 9-25
- ⁴⁷ G. Aka, P. Loiseau, « les nouveaux matériaux laser et non lineaire : état de l'art », *Matériaux pour l'optique*, 24-30
- ⁴⁸ N. Kozhaya, M.Ferriol, M. Cochez, M.Aillerie, *J. Cryst. Growth* (2013) 51-56
- ⁴⁹ J. Barbier, N. Penin, L.M. Cranswick, *Chem. Mater.* 17 (2005) 3130-3136
- ⁵⁰ A.H. Reshak, X. Chen, I.V. Kityk, S. Auluck, *Curr. Opin. Solid. St. M* 11 (2007) 33-39
- ⁵¹ F. Li, X. Hou, S. Pan and X. Wang, *Chem. Mater.*, 21 (2009) 2846-2850
- ⁵² F. Li, S. Pan, X. Hou, Z. Zhou, *J. Cryst. Growth.* 312 (2010) 2383-2385
- ⁵³ N. Li, P. Fu, Y. Wu, J. Zhang, *J. Cryst. Growth*, 311 (2009) 3476-3478
- ⁵⁴ F. Li, S. Pan, *J. Cryst. Growth* (2010), doi:10.1016/j.crystgro.2010.10.065
- ⁵⁵ X. Su,Y. Wang, Z. Yang, X. Huang, S. Pan, F. Li, M. Lee , *J. Phys. Chem.C* 117 (2013) 14149-14157

- ⁵⁶ P. Becker, J. Liebertz, L. Bohatu, J. Cryst. Growth 203 (1999) 149
- ⁵⁷ G.Y. Zhang, Lattice vibrational spectroscopy, Higher Education Press, (2001) 200
- ⁵⁸ Z. Ji, Z. De-Ming, W. Di, Z. Qing-Li, S. Dun-lu, Y. Shao-Tang, Acta phys. Sin. 62(23) (2013) 237802
- ⁵⁹ Z. Ji, Z. De-Ming, W. Di, Z. Qing-Li, S. Dun-lu, Y. Shao-Tang, Chin. Phys. B 24 (2015) 017801
- ⁶⁰ L. Baia, R. Stefan, W. Kiefer, S. Simon, J. Raman Spectrosc. 36 (2005) 262
- ⁶¹ T. Inoue, T. Honmaa, V. Dimitrov, T. Komatsu, J. Solid State Chem. 183 (2010) 3078
- ⁶² K.V Domoratski, V.I. Pastukhov, A.Y. Kudzin , Ya L. Sadovskaya, V.M. Rizak, V.A. Stefanovich , Phys. Solid State 42 (2001) 1443
- ⁶³ J. Krogh-Moe , Acta Crystallogr. 15 (1962) 190
- ⁶⁴ E.I. Kamitsos, M.A. Karakassides, G.D. Chryssikos, Phys. Chem. Glasses, 30 (1989) 229
- ⁶⁵ A.M. Heyns, K.J. Range, M. Wildenauer , Spectrochimica Acta A 46 (1990) 1621
- ⁶⁶ Y.J. Jiang, Y. Wang, K.Z. Zeng, Y.L. Liu, Acta Phys. Sin. 45 (1996) 885
- ⁶⁷ G.L. Paul, W. Taylor, J. Phys. 25 (1956) 1184
- ⁶⁸ W.C. Steele, J.C. Decius, J. Chem. Phys. 25 (1956) 1184
- ⁶⁹ A.A. Kaminskii, P. Beckerb, L. Bohatyb, K. Uedac, K. Takaichic, J. Hanuzad, M. Maczkad, H.J. Eichlerf, M.A. Gad, Optics Commun. 206 (2002)179
- ⁷⁰ T.C. Damen, S. P. S. Porto, B. Tell, Phys. Rev. 142 (1966) 570
- ⁷¹ S. Yu. Stefanovich, B.V. Mill, A. V. Bustashin, Crystallografiya, 37 (1992) 671
- ⁷² V.N. Sigaev, S.Yu. Stevanovitch, P.D. Sarkisov, E.V. Lopatina, Mater. Sci. Eng. B 32 (1995) 17-23.
- ⁷³ V.N.Sigaev, P.D.Sarkisov, E.V.Lopatina, A. Marotta, P.Pernice, Thermochemica. Acta. 286 (1996) 25-31
- ⁷⁴ Y. Takahashi, K. Kitalura, Y. Benino, T. Fujiwara, T. Komatsu, Mater. Sci. Eng. B120 (2005) 155-160
- ⁷⁵ A. A. Kaminskii, A. V; Bustashin, I.A. Malyanizin, B. V. Mill, V. S. Mironov, S. P. Rozov, phys. Stat. Sol. (a) 125 (1991) 671

- ⁷⁶ E.L. Belokonova, B.V. Mill, A. V. Bustashin, A. A. Kaminskii, *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Neorg. Mater.* 27 (1991) 556
- ⁷⁷ L. Chi, H. Chen, H. Zhuang et J. Huang, *J. Alloys Compd.* 252 (1997) 112-115
- ⁷⁸ C.T.Chen, *Development of new nonlinear optical crystals in the borate series*, Harwood Acad. Pub., Switzerland, 1993
- ⁷⁹ S.Miyazawa, S. Ichikawa, Y.Liu, S. Ji, T. Matsuoka, *Phys. Status Solidi. A* 208(5) (2011) 1195-1198
- ⁸⁰ H. Poulet, J.P. Mathieu, *Spectre de vibration et symétrie des cristaux*, Gordon Breach Sci. Publ., London, 1970
- ⁸¹ I. Kratochvilova-Hruba, I. Gregora, J. Pokorny, S. Kamba, Z. Zikmund, J. Petzelt, M. Cernansky, V. Studnicka, V. N. Sigaev et E. N. Smelyanskaya, *J. Non-Crystall. Solids* 290 (2001) 224-230
- ⁸² M. B. Smirnov, A. V. Menschikova, I. Kratochvilova-Hruba et Z. Zikmund, *Physic. Status solidi (b)* 241 (2004) 1017-1025
- ⁸³ C. Coussa-Simon, *étude du verre d'oxydes LBGO : des propriétés optiques au comportement sous haute pression*, université Claude Bernard-lyon1, Septembre 2008
- ⁸⁴ A. Rulmont, P. Tarte, *J. Solid State Chem.* 75 (1988) 244-250.
- ⁸⁵ S.Miyazawa, T.Kanamori, S. Ichikawa, H.Nakae, *Cz-growth of Ferroelectric LaBGeO₅ Single Crystals* (2011)
- ⁸⁶ A. M. Glazer, J. G. Lewis, and W. Kaminsky, *Proc. Roy. Soc. A* 452 (1996) 2751
- ⁸⁷ I. G. Wood and A. M. Glazer, *J. Appl. Crystallogr.* 13 (1980) 217
- ⁸⁸ H.Yokota, Y. Uesu, B. Strukov, M. Glazer, *Ferroelectrics*, 389:125-131, 2009
- ⁸⁹ B.C. Wu, D.Y. Tang, N. Ye, C.T. Chen, *Opt. Mater.* 5 (1996) 105
- ⁹⁰ D.A. Keszler, A. Akella, K.I. Schaffers, T. Alekel, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 329 (1994) 15
- ⁹¹ K.I. Schaffers, L.D. Deloach, S.A. Payne, *IEEE J. Quantum Electron.* 32 (5) (1996) 741
- ⁹² K.I. Schaffers, L.D. Deloach, S.A. Payne, D.A. Keszler, *United States Patent* 677(5) (1997) 921
- ⁹³ K.Xu, P.Loiseau, G.Aka, *J. Cryst. Growth* 311(2009) 2508-2512
- ⁹⁴ G. Zhang, H.Liu, X. Wang, F. Fan, P. Fu, *J. Cryst. Growth* 289 (2006) 188-191.

⁹⁵ R.K.Li, Q.D. Zeng, J. Cryst. Growth, 382 (2013) 47-51

⁹⁶ X. Wang, G. Zhang, Y. Zhao, F. Fan, H. Liu, P. Fu, Opt. Mater. 29 (2007) 1658-1661

Chapitre 2 : Techniques expérimentales

Ce chapitre est consacré à la présentation des différentes méthodes de préparation sous forme de poudre des matériaux source pour la croissance des fibres cristallines, et de la méthode de croissance des fibres : la micro-goutte pendante (μ -PD). Les techniques de caractérisation structurale, physico-chimique et optique des poudres (diffraction des rayons X, analyse thermique différentielle, spectroscopie Raman) et des fibres cristallines (spectroscopie Raman, microscopie optique et électronique) sont aussi répertoriées.

II.1. Préparation des poudres des matériaux sources

Pour élaborer les fibres cristallines, la première étape consiste à préparer la phase pure du matériau de départ. En effet, la croissance de fibres cristallines à partir du liquide impose un contrôle total de la composition du matériau de départ afin d'éviter la présence d'une phase secondaire qui pourrait dégrader la qualité du cristal formé.

Dans le but de s'assurer de la qualité des poudres de départ, nous avons suivi un protocole strict de synthèse par voie solide. Les poudres sont synthétisées à partir de réactifs de très haute pureté (supérieure à 99,98%), pesés avec précision (+ ou – 0,2 mg) dans les proportions stœchiométriques, puis mélangées et broyées manuellement dans un mortier en agate afin d'obtenir un mélange homogène des différents réactifs de départ. Ce mélange est ensuite compacté sous forme de pastilles de 25 mm de diamètre à l'aide d'une presse hydraulique, sous une pression de 9 tonnes pendant 3 à 4 minutes afin de favoriser la réaction à l'état solide. Les pastilles obtenues sont soumises à un traitement thermique sous air dans un four tubulaire afin d'obtenir la phase voulue.

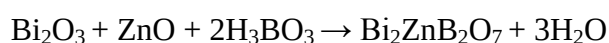
Le tableau I.1 présente les différents produits utilisés pour la préparation des différentes poudres de départ.

Tableau II.1. Composés utilisés pour la préparation des matériaux source

Composé (fournisseur)	Pureté	Toxicité
H ₃ BO ₃ (ACROS)	99,999%	 Peut nuire à la fertilité et au foetus
ZnO(ALDRICH)	99,99%	 Dangereux pour l'environnement
Bi ₂ O ₃ (ALDRICH)	99,99%	-
La ₂ O ₃ (MATERION)	99,99%	 Nocif en cas d'ingestion et par inhalation, Irritant
GeO ₂ (NEYCO)	99,999%	 Irritant
CaCO ₃ (FISHER Scientific)	100%	 Irritant
BaCO ₃ (ALDRICH)	99,98%	 Irritant
BaF ₂ (ALDRICH)	99,99%	 Nocif en cas d'ingestion et par inhalation

II.1.a. Préparation des poudres de borate de zinc et de bismuth

La poudre de Bi₂ZnB₂O₇ (BZBO) est préparée à partir des oxydes selon la méthode de Li et coll.¹. Nous avons mélangé de l'oxyde de bismuth Bi₂O₃ (4,6596g), de l'oxyde de zinc ZnO (0,8141g) et de l'acide borique H₃BO₃ (1,2367g) pour obtenir la composition stœchiométrique Bi₂ZnB₂O₇ selon la réaction suivante :



Le mélange subit ensuite un traitement thermique à 610 °C pendant 72 heures avec une vitesse de montée et de descente en température de 6°C/h (figure II.1).

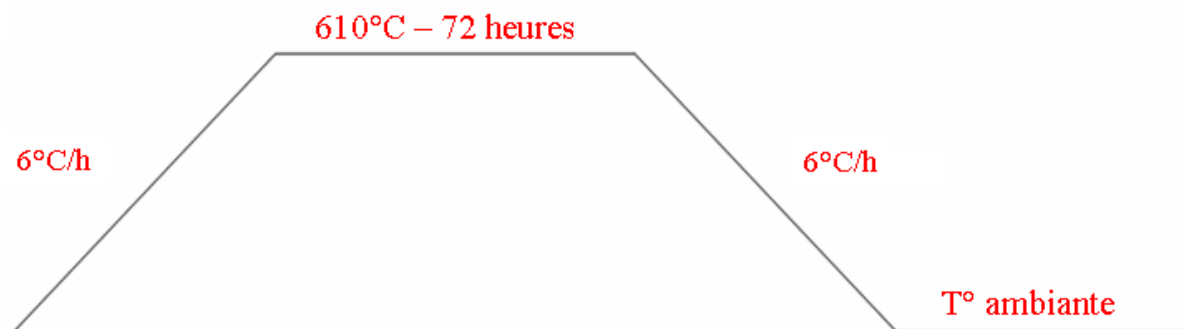
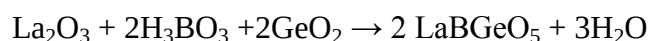


Figure II.1. Traitement thermique utilisé pour la préparation de BZBO

II.1.b. Préparation des poudres de borate de germanium et de lanthane

La poudre de LaBGeO_5 (LBGO) est obtenue par mélange d'oxyde de germanium (GeO_2) (1,384 g), d'oxyde de lanthane (La_2O_3) (2,1548) et d'acide borique (H_3BO_3) (0,8176 g) selon la réaction :



Le mélange est ensuite soumis à un traitement thermique à 1050°C pendant 72 heures avec une vitesse de montée et de descente en température de 18°C/h . Le traitement thermique est répété une deuxième fois mais à une vitesse de montée et de descente en température de 60°C/h pour assurer l'obtention de la phase LBGO pure. Le traitement thermique appliqué est présenté dans la figure II.2.

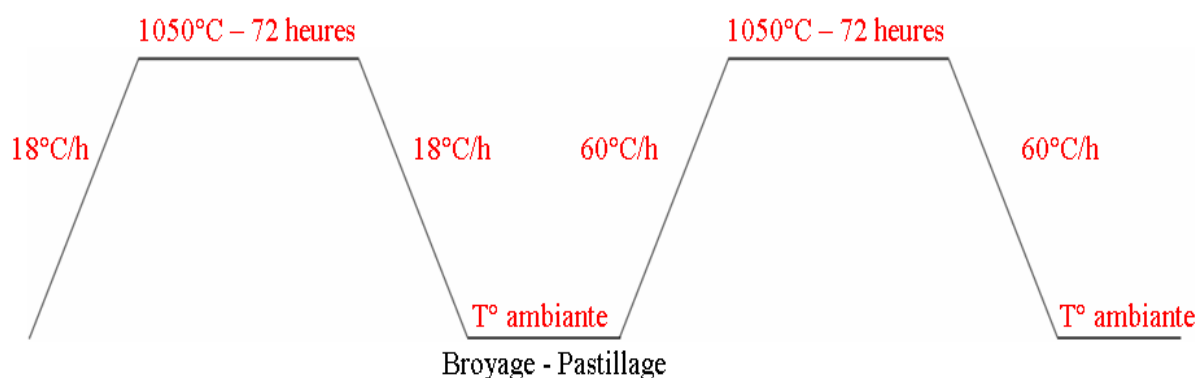


Figure II.2. Traitement thermique utilisé pour la préparation de LBGO

II.1.c. Préparation des poudres de fluoroborate de calcium et de baryum

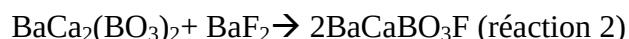
Pour la préparation de BaCaBO₃F (BCBF) nous avons utilisé du carbonate de baryum BaCO₃, du carbonate de calcium CaCO₃, du fluorure de baryum BaF₂ et de l'acide borique H₃BO₃. BCBF est obtenu, selon la méthode proposée par Keszler et coll.², en deux étapes afin d'éviter l'oxydation de BaF₂ en BaO₂ à haute température qui peut entraîner la corrosion du creuset en platine utilisé pour la croissance et introduire des impuretés dans le cristal à élaborer.

Dans une première étape, nous avons mélangé BaCO₃ (1,1721g), Ca₂CO₃ (1,1976g) et H₃BO₃ (0,7343g) afin d'effectuer la réaction suivante :



Ce mélange subit un traitement thermique à 1000 °C pendant 24 heures, avec des vitesses de montée et de descente en température de 60°C/h.

Dans la deuxième étape, le composé intermédiaire obtenu BaCa₂(BO₃)₂ (1,9415g) est mélangé avec BaF₂ (1,01144g) dans les proportions stœchiométriques. Ce mélange est ensuite pastillé puis recuit à 950 °C pendant 83 heures. La réaction intervenant est la suivante :



La figure II.3 schématise les traitements thermiques ainsi que les vitesses de montée et de descente en température appliquées dans les deux étapes de synthèse de BCBF.

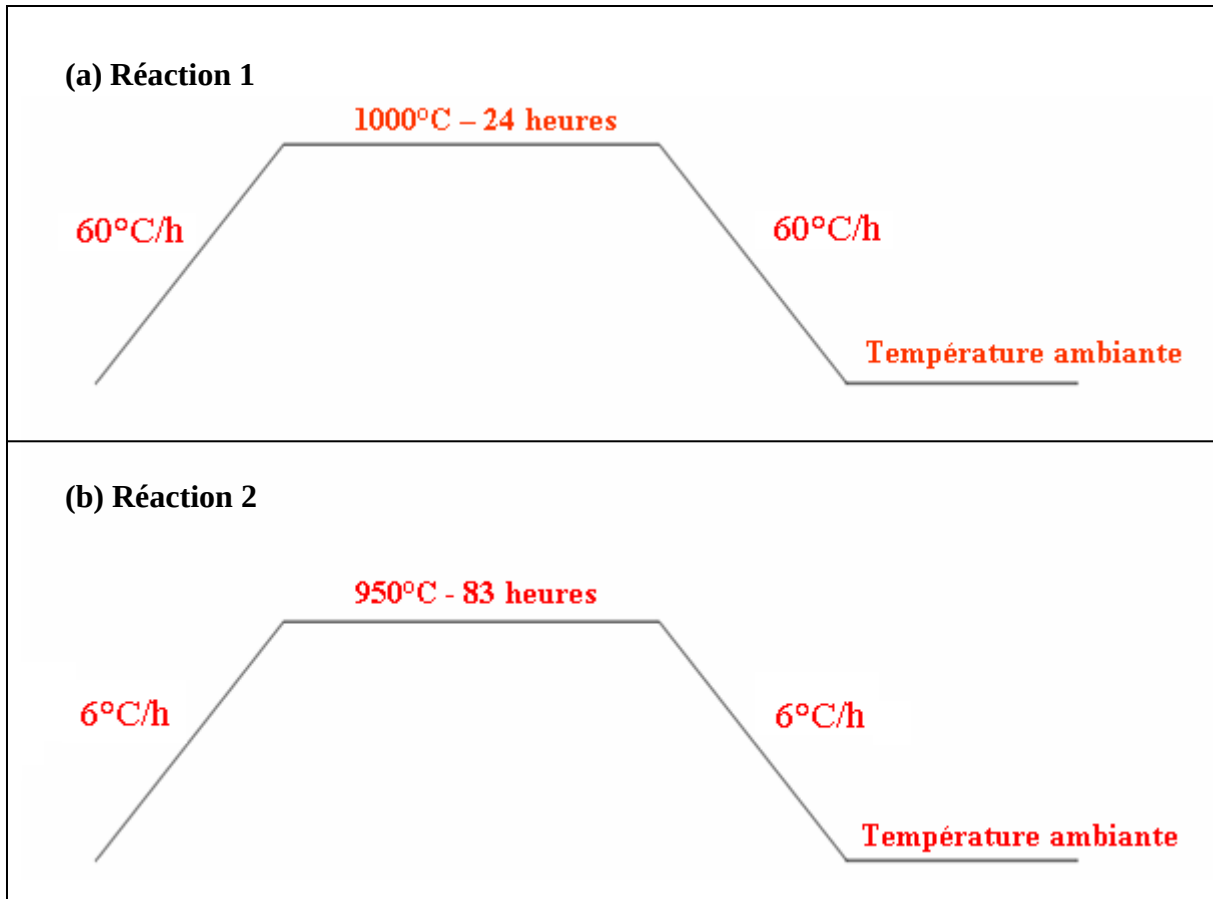


Figure II.3. Traitements thermiques pour la préparation de $\text{BaCa}_2(\text{BO}_3)_2$ (a) et de BCBF (b)

II.2. Technique de croissance des fibres cristallines : la micro-goutte pendante (μ -PD)

La technique micro-pulling down (μ -PD) ou micro-goutte pendante est une technique de tirage de cristaux dont la forme est imposée par la géométrie du capillaire positionné à l'extrémité inférieure du creuset. Cette technique est dérivée de la goutte pendante développée par Ricard et al.³ à la fin des années 60, puis reprise et améliorée au début des années 90 par le Professeur Fukuda⁴ de l'Université Tohoku de Sendai (Japon)

Dans cette technique le matériau de départ, sous forme de poudre, est placé dans un creuset dont la nature dépend de la température de fusion du matériau (T_f) (en général du platine pour $T_f < 1500^{\circ}\text{C}$) et dont le fond est muni d'un capillaire de section cylindrique, rectangulaire ou carré. Le creuset est chauffé à la température de fusion (T_f) du matériau. Lorsque la poudre fond, le liquide s'écoule dans le capillaire sous l'effet de la gravité et des

forces de capillarité pour former une goutte à son extrémité inférieure. Un germe d'orientation défini est placé au contact de la goutte de liquide formant ainsi une interface liquide-solide. Une fois l'équilibre thermique atteint, la solidification débute au niveau de ce germe. La fibre est alors tirée vers le bas avec une vitesse contrôlée afin de sortir le liquide de la zone chaude et donc de cristalliser. Un anneau de recuit permet d'établir et de contrôler le gradient thermique axial pour le tirage. La figure II.4 illustre le principe de la technique micro-pulling down.

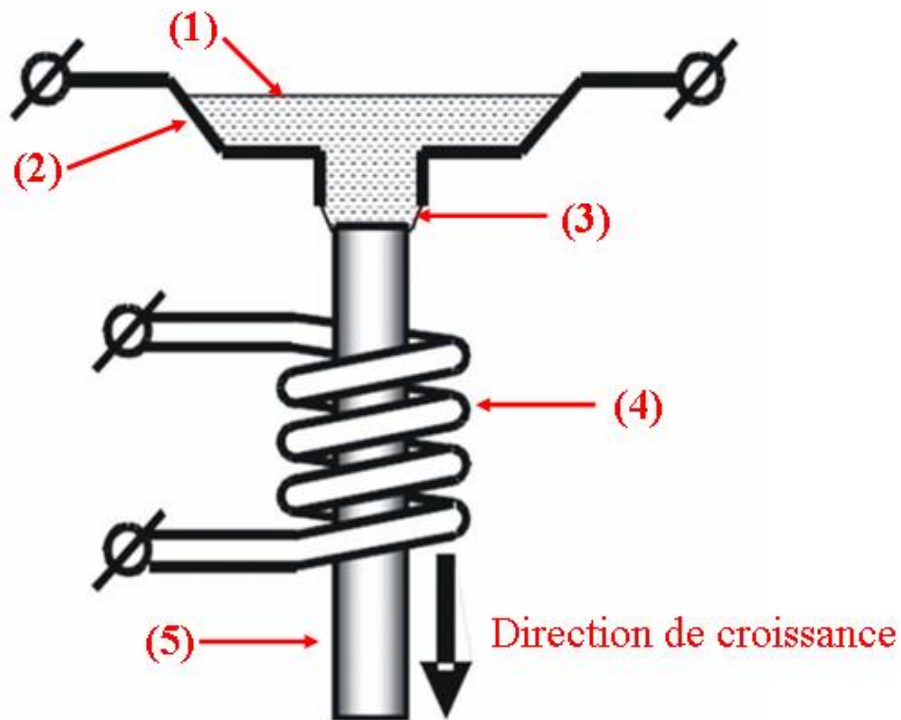


Figure II.4. Illustration schématique du principe de tirage par la technique μ -PD. (1) : liquide, (2) creuset, (3) Interface liquide-solide, (4) anneau de recuit, (5) cristal en croissance.

La technique μ -PD est basée sur un système auto équilibré constitué par une colonne de liquide à l'intérieur du creuset et une goutte pendante à son extrémité inférieure (figure II.5).

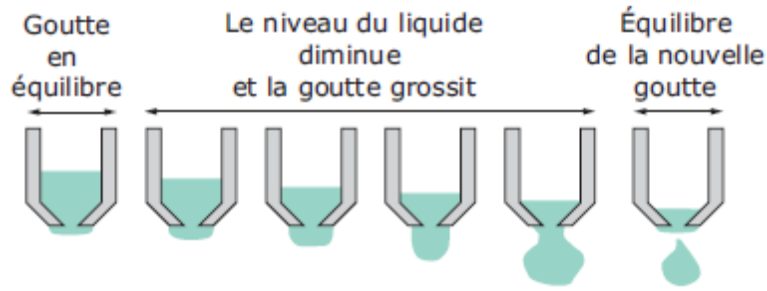


Figure II.5. Evolution dynamique de la goutte pendante en fonction du niveau du liquide, incluant les différentes phases intermédiaires d'équilibre⁵.

L'obtention de fibres régulières en diamètre nécessite que trois conditions de base soient satisfaites⁶ :

1/ conservation de la masse : le volume de la zone fondue doit être constant. Ce qui est traduit par la relation suivante :

$$\text{Equation 1:} \quad \rho_C \cdot R_C^2 \cdot v_C = \rho_F \cdot R_F^2 \cdot v_F$$

où ρ_C et ρ_F sont les masses volumiques du cristal et du bain fondu, R_C et R_F , les rayons du cristal et du capillaire, v_C , la vitesses de tirage et v_F la vitesse moyenne d'écoulement du liquide à travers le capillaire

2/ conservation de l'énergie : à l'interface de cristallisation, l'équation traduisant l'équilibre thermique doit être vérifiée :

$$\text{Equation 2:} \quad \rho_C \cdot \Delta H_f \cdot v_C + K_L \cdot G_L = K_V \cdot G_C$$

où K_L et K_C désignent les conductivités thermiques du liquide et du cristal, ΔH_f , l'enthalpie de fusion et G_L et G_C les gradients thermiques du liquide et du solide à l'interface de cristallisation

3/ stabilité mécanique : pour avoir une fibre de diamètre uniforme, il faut que l'angle ϕ (figure II.6) soit constant et de valeur égale à ϕ_0 , donnée par la condition d'équilibre thermodynamique au niveau de l'interface à trois phases :

$$\text{Equation 3:} \quad \cos \phi = \cos \phi_0 = \sigma_{SG}^2 + \sigma_{LG}^2 - \frac{\sigma_{sl}^2}{2\sigma_{SG} \cdot \sigma_{LG}}$$

σ_{SG} , σ_{LG} et σ_{SL} sont respectivement les tensions superficielles à l'interface solide-gaz, liquide-gaz et solide-liquide. La valeur de ϕ_0 est différente de zéro et en général, comprise entre 5 et 20° selon le matériau.

Tout écart à la valeur ϕ_0 conduit à des variations de diamètre de la fibre selon la relation :

Equation 4 :
$$\frac{dR_c}{dt} = v_c \cdot \tan(\varphi - \varphi_0)$$

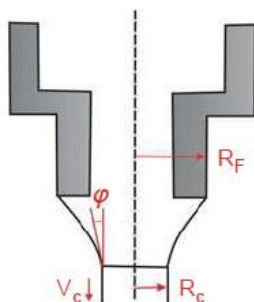


Figure II.6. Schéma des conditions de croissance stable

La micro-goutte pendante (μ-PD) présente un grand intérêt du fait de ses nombreux avantages :

- Cette technique de croissance est rapide car les vitesses de tirage sont élevées (entre 1,2 et 120 mm/heure) en raison des forts gradients thermiques axiaux (de l'ordre de 300 °C/mm). Il est possible d'élaborer des fibres de grande longueur et de diamètre constant en quelques minutes.
- Cette méthode est peu onéreuse car elle nécessite peu de matière.
- Les cristaux ainsi élaborés présentent une meilleure qualité cristalline que les cristaux massifs élaborés par les techniques conventionnelles (Czochralski, Bridgman..). En effet le rapport très important entre la surface du cristal et son volume permet de minimiser les contraintes mécaniques et thermiques, sources de défauts.
- Les coefficients effectifs de ségrégation pouvant être pratiquement égaux à l'unité en raison de vitesses de tirage élevées, cette technique permet d'obtenir des cristaux fortement dopés et avec une répartition des dopants très homogène.
- Il est possible de contrôler la forme des cristaux en fonction de la géométrie du capillaire,
- Enfin, cette méthode offre également la possibilité d'une alimentation continue en matière lors du tirage.

Ces caractéristiques et, notamment, l'utilisation de vitesses de tirage élevées permettent d'utiliser la méthode μ-PD pour la croissance de composés à fusion congruente, mais aussi pour la croissance de cristaux homogènes de solution solide, la croissance en solution ou flux de composés à fusion non congruente et l'obtention de phases stables uniquement à haute température.

II.3. Four de croissance μ -PD au laboratoire MOPS

Un banc de tirage de cristaux par la méthode μ -PD a été développé et fonctionne pleinement depuis environ 8 années au laboratoire MOPS, dans les locaux du département Chimie de l'IUT de Moselle-Est à Saint-Avold.

La figure II.7 représente les photographies du montage de la technique μ -PD. Le four est piloté par un micro-ordinateur avec une application développée dans l'environnement LabView.

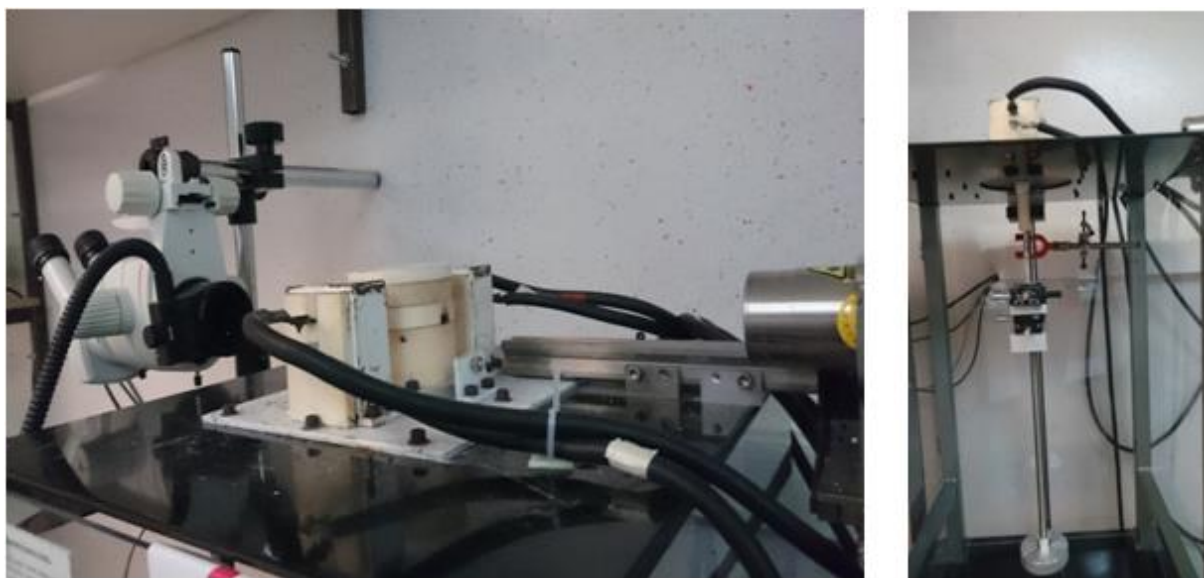


Figure II.7. Appareillage μ -PD du laboratoire

Dans notre système, les creusets, dans lesquels le matériau source est placé, sont en platine et parfois en or (pour des essais de tirage de BZBO). Les creusets sont préparés manuellement à partir d'une feuille de Pt d'épaisseur 0,07 mm et de longueur 5 cm et de largeur comprise entre 0,7 et 0,9 cm (figure II.8). Pour les creusets en or, les feuilles ont une épaisseur de 1,5 mm. Les capillaires utilisés pour les creusets en platine sont de forme cylindrique, avec un diamètre intérieur compris entre 0,075 et 1,2 mm et une longueur comprise entre 1 et 2 mm. Pour les creusets en or, les capillaires sont préparés manuellement à partir de la même feuille d'or que celle utilisée pour la préparation des creusets. Les capillaires préparés ainsi ont un diamètre interne d'à peu près 1 mm et une longueur de 2 mm. Le creuset est chauffé par résistivité. Selon la nature du creuset et la température de fusion des matériaux de départ, on applique un courant entre 35 A et 70 A avec une intensité entre 3 et 6 V permettant d'atteindre la température de fusion des composés du bain. Lors du tirage, la température du creuset est contrôlée à l'aide d'un pyromètre optique bichromatique

(Infratherm ISQ5-Impac) permettant la mesure de températures comprises entre 700 et 1800°C.

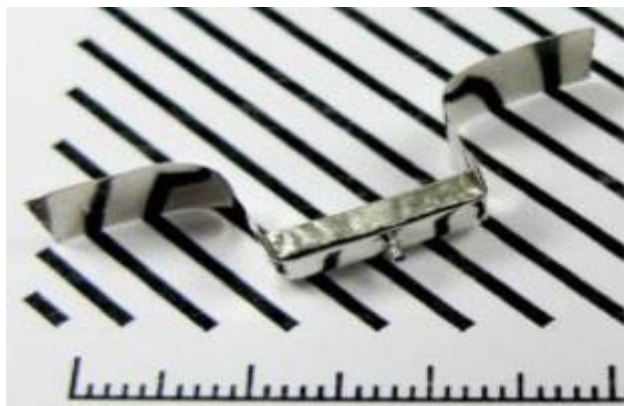


Figure II.8. Creuset en platine muni d'un capillaire cylindrique

Le système de chauffage comporte aussi un « after heater » (anneau de recuit) formé d'un fil en platine dans lequel une puissance électrique est injectée et ajustée afin de contrôler les gradients de température lors du tirage. Le chauffage du creuset et de l'after heater est piloté par ordinateur en utilisant le logiciel Labview. Les germes utilisés pour le tirage sont des cristaux orientés du matériau à élaborer ou des fils de platine lorsque ceux-ci ne sont pas disponibles. L'alignement du germe sous le capillaire est réalisé manuellement grâce à une platine micrométrique XY. Le germe est tiré vers le bas pour sortir le liquide de la zone chaude et donc provoquer la cristallisation grâce à un système de translation formé d'un moteur pas à pas « Phytron » couplé à une vis sans fin de pas : 5 mm/tour. Ce moteur est également piloté par le logiciel Labview, et nous avons effectué les tirages avec une vitesse allant de 0,0025 à 0,3 mm/min. Le tirage est suivi par une caméra CCD focalisée sur l'extrémité du capillaire à l'interface liquide/solide (figure II.9).



Figure II.9. Visualisation d'un tirage de fibre

La figure II.10 représente l'écran de contrôle du four et des équipements associés permettant la commande et le contrôle du tirage.

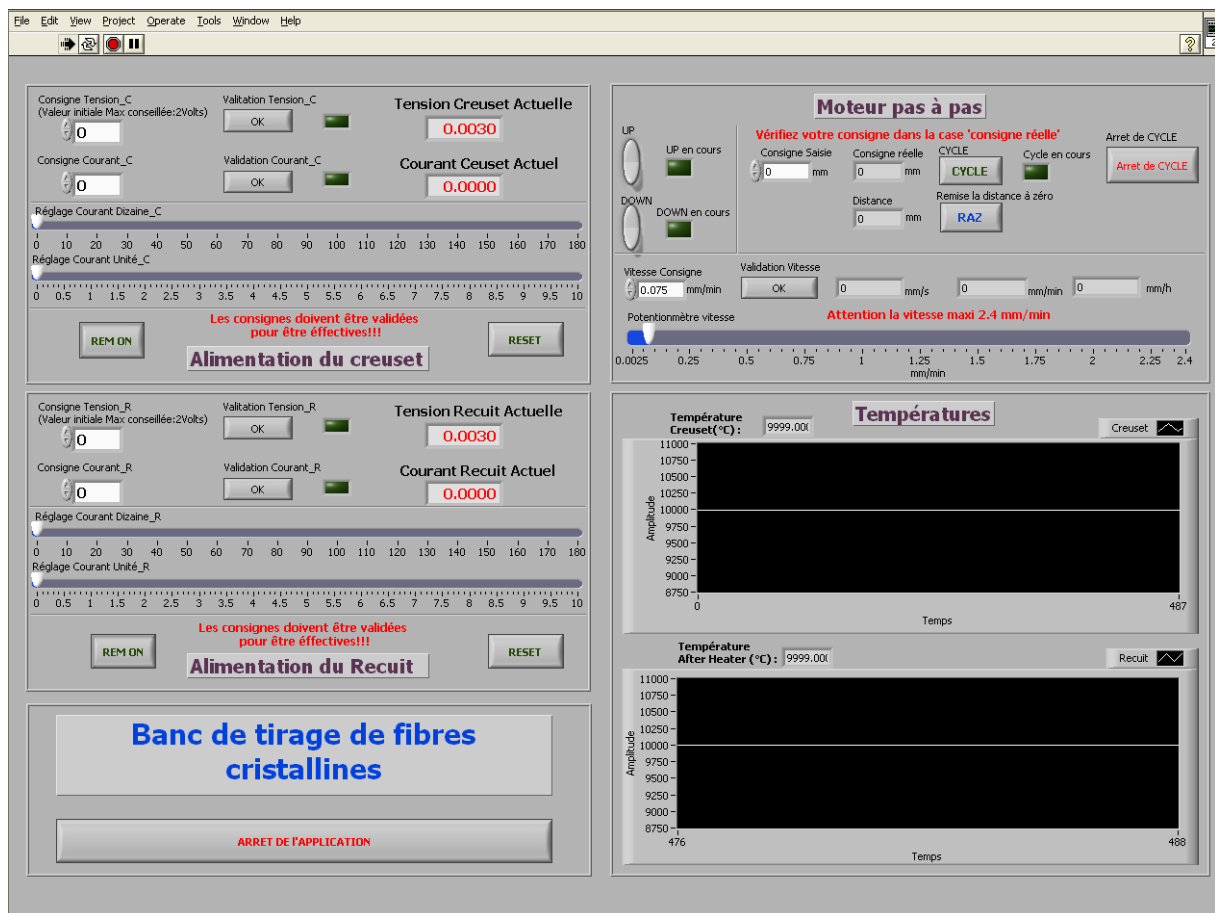


Figure II.10. Ecran de contrôle du tirage développé sous LabView.

Pour améliorer les conditions de fonctionnement de l'appareillage, nous avons associé un chauffage laser au chauffage résistif. Nous avons placé au-dessus du four un laser CO₂

émettant à 10,6 μm avec une puissance nominale maximale de 10 W. Par l'intermédiaire d'un miroir et à travers un nouveau couvercle du four, le faisceau laser est focalisé sur le creuset. Grâce à ce chauffage hybride, nous avons obtenu une élévation de température comprise entre 50 et 100 degrés par rapport à un chauffage résistif seul, ce gain en température étant suffisant pour éviter une surchauffe excessive du creuset au niveau de ses points de fixations et son éventuelle rupture. La photo de la figure II.11 représente le four dans sa nouvelle configuration et le laser.

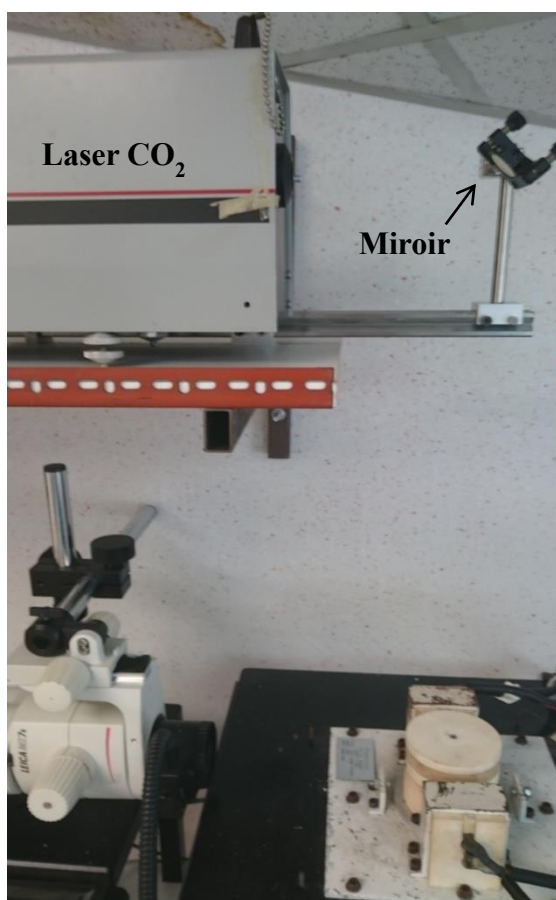


Figure II.11. Système de chauffage laser associé à l'appareillage μ -PD

II.4. Méthodes de caractérisation

Les poudres de départ utilisées pour la croissance des fibres cristallines, obtenues par réaction à l'état solide sont caractérisées par diffraction des rayons X pour vérifier l'obtention et la pureté de la phase attendue, et par analyse thermique différentielle pour étudier la nature de la fusion du matériau et la présence éventuelle de transitions de phases. Ces deux

techniques sont les principales techniques utilisées pour l'étude expérimentale des diagrammes de phases puisqu'elles permettent de détecter les phases en présence et de déterminer les températures de changements d'état.

Après tirage, les fibres sont caractérisées par microscopie optique et microscopie électronique afin d'étudier leur qualité cristalline. L'analyse de la composition de la fibre et la vérification de son homogénéité radiale et longitudinale est effectuée par spectroscopie RAMAN.

II.4.a Diffraction des rayons X à température ambiante

La diffraction des rayons X sur les poudres préparées permet de vérifier et examiner la nature, la structure et la pureté des phases cristallines obtenues. Le diffractomètre de rayons X utilisé est le modèle Rigaku-MiniflexII. La radiation employée est la raie $K\alpha$ du cuivre ($\lambda=1,5418 \text{ \AA}$) (tension: 30 kV, intensité: 15 mA). Les diffractogrammes ont été obtenus à température ambiante dans la région 2θ de 10° à 90° avec un pas de balayage de 0.02° et un temps d'acquisition de 1s par pas.

II.4.b. Diffraction de rayons X en température

Les fibres de BZBO broyées ont été analysées par DRX en température afin de mettre en évidence des transitions de phase. Les diffractogrammes ont été enregistrés de 580°C à 670°C , dans la région 2θ de 10° à 75° à l'aide du diffractomètre Philips X'pert Pro (figure II.12), équipé d'une anticathode en cuivre ($\lambda_{K\alpha1}= 1,54056 \text{ \AA}$, $\lambda_{K\alpha2}= 1,54439 \text{ \AA}$) (tension :40 kV ; intensité : 40 mA).



Figure II.12. Diffractomètre Philips X'pert Pro

II.4.c. Microscopie optique

La morphologie interne et externe des cristaux a été examinée en microscopie optique en réflexion et en transmission avec un microscope LEICA DM4000 M (figure II.13). Les grossissements disponibles sont compris entre 50 et 1000 et permettent une exploration des fibres à une échelle de l'ordre du micromètre. Pour l'analyse de la morphologie interne, les fibres incluses dans une résine, sont polies à cœur.



Figure II.13. Microscopie optique « LEICA DM 4000 M »

II.4.d. Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon en utilisant le principe des interactions électrons-matière. Cette technique est une des méthodes d'observation et d'analyse les plus utilisées dans différents domaines : sciences des matériaux, géologie, biologie....

Dans un MEB (figure II.14), un faisceau d'électrons monocinétiques, balaye la surface de l'échantillon à analyser. L'interaction entre la sonde électronique et l'échantillon génère des particules (électrons rétrodiffusés, électrons secondaires) et des rayonnements (rayons X) qui permettent d'obtenir un certain nombre d'informations sur l'échantillon telles que la topographie (par reconstruction de l'image en 3D de la surface) et la composition chimique.

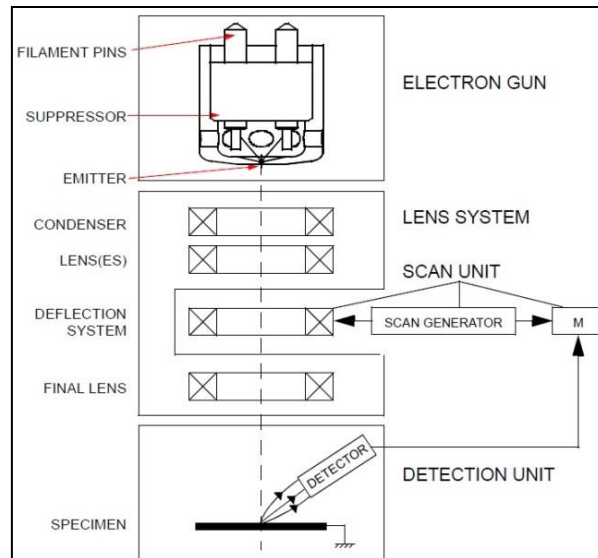


Figure II.14. Principe du MEB

Avant analyse, les fibres ont été incluses dans une résine époxy et ensuite polies à cœur. Les analyses ont été réalisées avec un microscope électronique environnemental (ESEM) QUANTA FEG 200 de la société FEI (figure II.15) (LIST Luxembourg). Le gaz utilisé dans la chambre d'analyse est la vapeur d'eau, la distance de travail est d'environ 10 mm et la tension d'accélération est de 15 kV. L'analyse élémentaire des échantillons a été réalisée à l'aide d'un spectromètre de photons X par dispersion d'énergie (EDS) EDAX GENESIS XM 4i couplé au microscope. La tension d'accélération est de 6 KV et l'angle d'émergence est de 36°. Toutes les analyses ont été effectuées sans étalons.

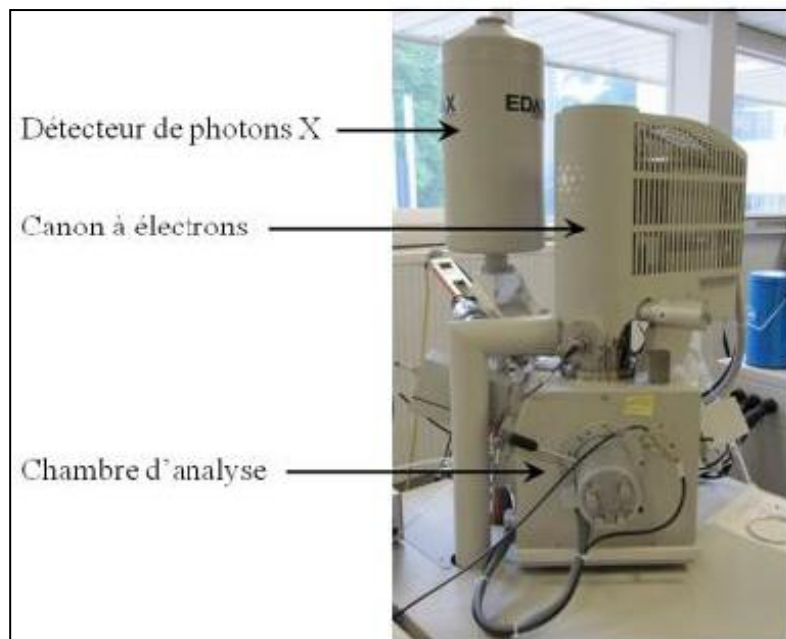


Figure II.15. Microscope électronique à balayage environnemental QUANTA FEG 200

II.4.e. Analyse thermique différentielle (ATD)

L'analyse thermique différentielle permet de détecter les températures de changements d'état d'un matériau. Dans cette technique, la différence de température entre une référence (inerte) et l'échantillon étudié est mesurée en fonction de la température ou du temps lorsqu'ils sont soumis à un profil de température sous atmosphère contrôlée.

Deux appareillages ont été utilisés lors de nos travaux. Le premier est un analyseur Mettler Toledo TGA/SDTA 851e (figure II.16) équipé d'un passeur d'échantillons (34 positions). Cet appareil comporte une microbalance horizontale, un four tubulaire horizontal ($T_{\max}=1500^{\circ}\text{C}$), un capteur pour la mesure des températures et un système de vannes permettant de contrôler le débit gazeux (air ou N_2). Les analyses ont été réalisées sous air avec un débit de $20 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$. Les vitesses de montée et de descente en température sont de 2 ou $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Afin d'éviter la réaction entre les matériaux oxydes et les creusets en alumine habituellement utilisés ainsi que la volatilisation de certains constituants, les échantillons sont placés dans une papillote en platine bien fermée (contenant environ 100 mg de poudre à analyser), elle-même placée dans un creuset en platine. De plus, un disque en saphir est positionné sur le porte échantillon afin d'éviter le contact Pt-Pt. Une analyse initiale à blanc (creuset + papillote vide) est réalisée dans les mêmes conditions opératoires que celles appliquées à l'échantillon à analyser.

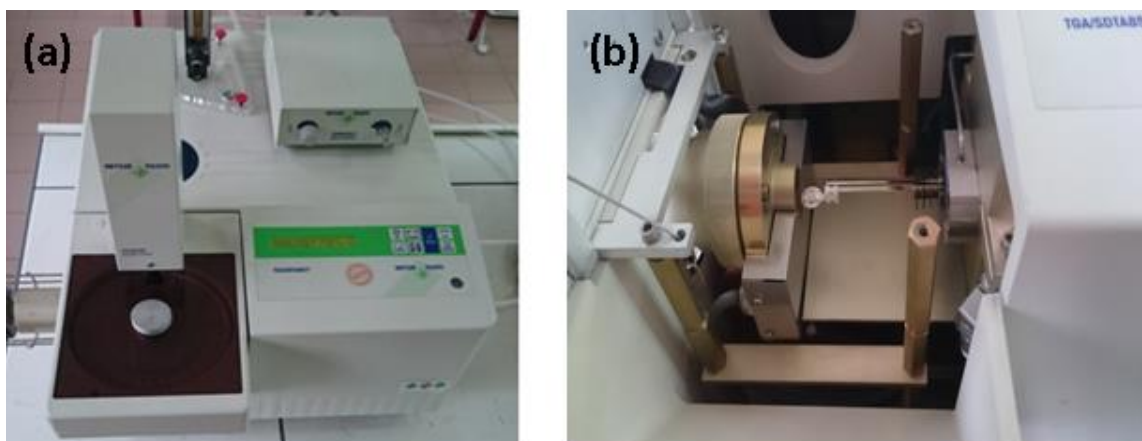


Figure II.16. (a) Analyseur thermique Mettler Toledo TGA/SDTA 851°, (b) four de l'appareil

Pour les analyses thermiques des échantillons de borate de lanthane et de germanium (LBGO), l'appareil utilisé est un SETARAM TGA 92-16.18 (figure II.17) (laboratoire SYMME, Annecy). Une centaine de milligrammes de poudre est placée dans une papillote en platine, puis dans un creuset cylindrique en alumine de volume 100 μL et le creuset référence contient une papillote en platine vide. Les échantillons sont chauffés dans un four tubulaire vertical avec une vitesse de montée et de descente en température de 2 ou 5 $^{\circ}\text{C}/\text{mm}$. Deux thermocouples insérés dans les doigts de gants de chaque creuset mesurent la différence de température. La figure II.18 donne un exemple d'une courbe d'ATD

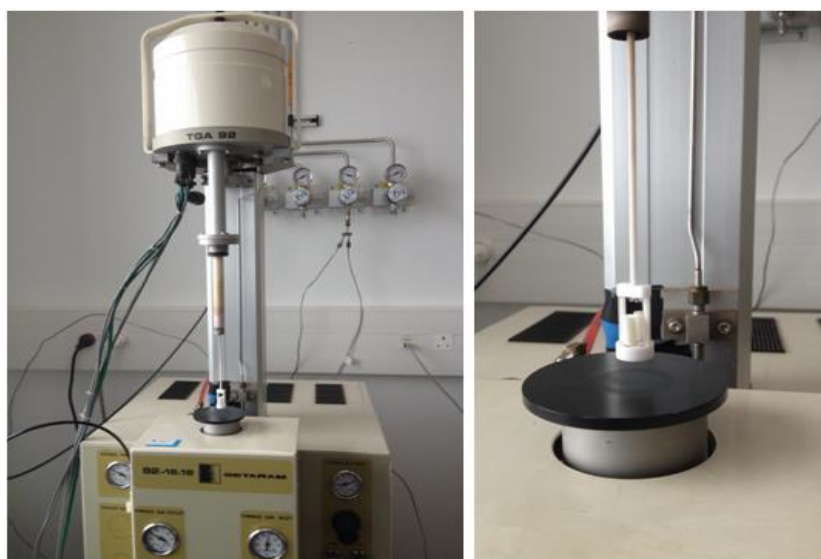


Figure II.17. Appareil SETARAM TGA 92-16.18

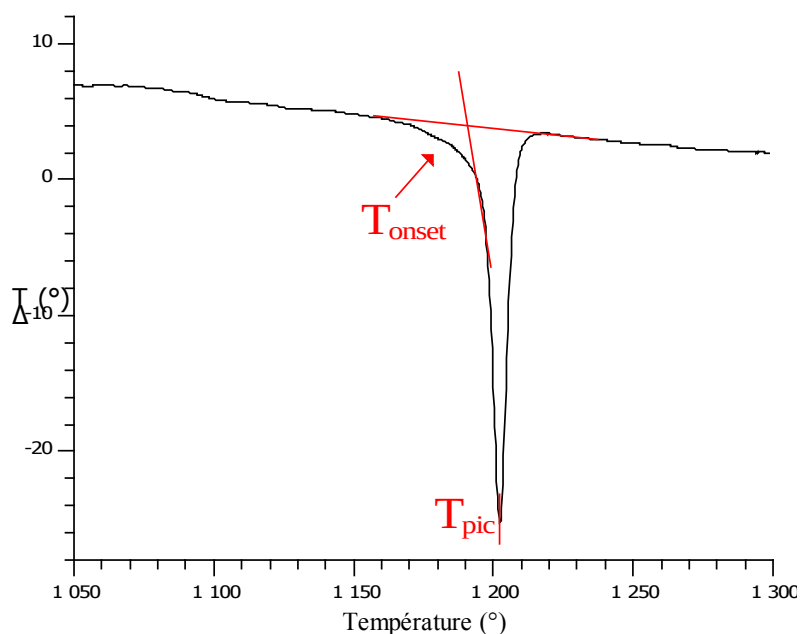


Figure II.18. Exemple d'une courbe d'ATD

II.4.f. Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman découverte par le physicien C.V. Raman (prix Nobel de Physique en 1930) est une spectrométrie optique mettant en évidence les vibrations moléculaires. C'est donc, dans le cas de l'analyse de cristaux, une spectrométrie de sites. Elle est complémentaire de la spectrophotométrie d'absorption en infrarouge (IR). Cette technique permet de caractériser de manière non-destructive et rapide la structure et la composition chimique d'un matériau. Elle repose sur un principe relativement simple qui consiste à envoyer un faisceau laser monochromatique sur l'échantillon à étudier et à analyser la lumière diffusée de manière inélastique.

L'interaction entre les photons d'un faisceau de lumière monochromatique de fréquence ν_0 et l'échantillon donne naissance à deux types d'ondes diffusées :

- la diffusion élastique : l'onde diffusée et l'onde incidente ont la même fréquence (diffusion Rayleigh)
- la diffusion inélastique (minoritaire): l'onde diffusée et l'onde incidente n'ont pas la même fréquence. Il y a échange d'énergie entre les photons incidents et la matière : la matière absorbe de l'énergie des photons incidents, c'est le processus Stokes (fréquence $\nu_0 - \nu_{vib}$) ou cède de l'énergie, c'est le processus anti-Stokes, (fréquence $\nu_0 + \nu_{vib}$). Ces différents processus sont schématisés sur la figure II.19.

La variation d'énergie observée renseigne sur les niveaux énergétiques de rotation et de vibration de la molécule concernée.

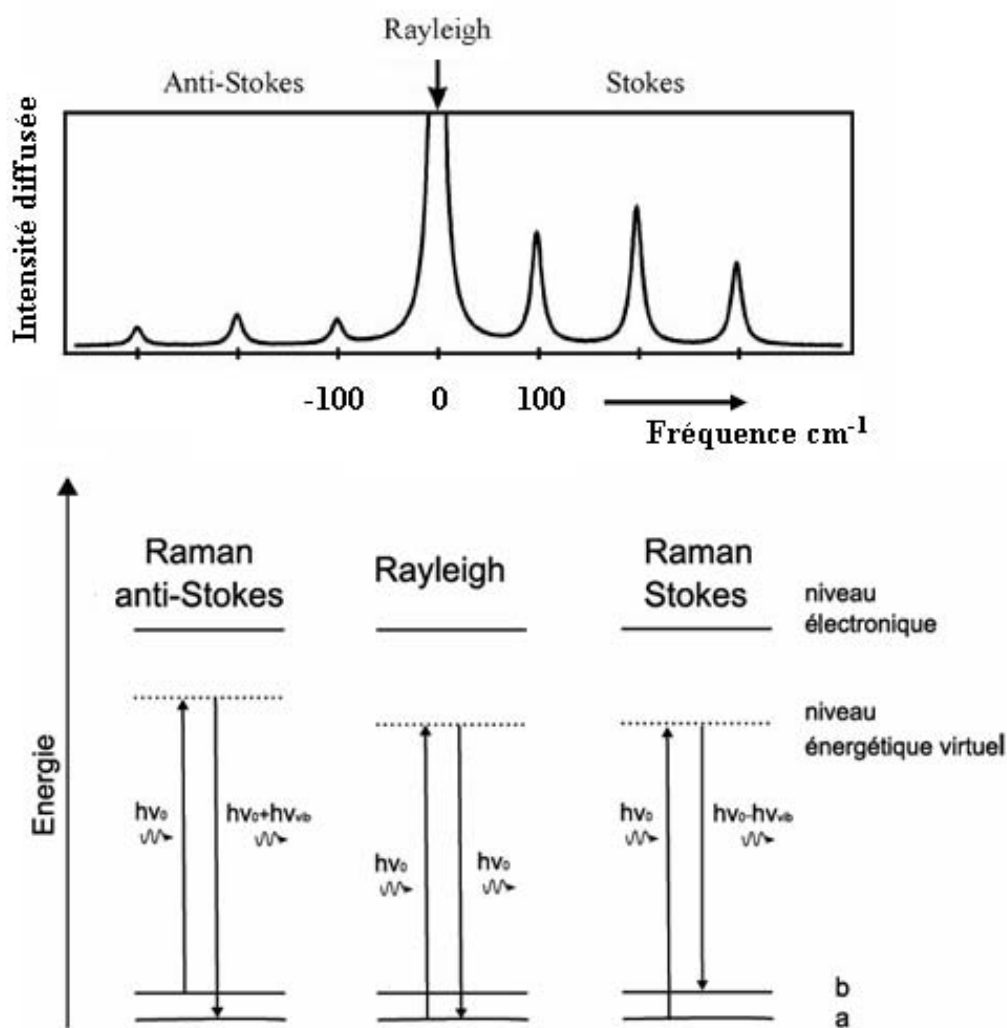


Figure II.19. Représentation quantique et spectre Raman

D'un point de vue pratique, cette méthode ne nécessite, a priori, aucune préparation avant analyse (polissage, pastillage, montage, etc.). Le faisceau laser est focalisé sur l'échantillon à étudier et la lumière diffusée captée est envoyée dans un monochromateur pour être mesurée à l'aide d'un photo-multiplicateur ou un capteur de type CCD amplifié. En général les deux montages utilisés sont les montages en rétrodiffusion et à 90°. Dans un montage en rétrodiffusion, la lumière diffusée que l'on récolte est celle qui se propage dans la même direction que la direction incidente, mais en sens inverse. Alors que dans un montage à 90°, la lumière diffusée est récoltée perpendiculairement à la lumière incidente. En polarisation, pour identifier les différentes configurations, on utilise la notation de Porto qui est constituée de quatre lettres comme par exemple X(YZ)Y. La première lettre correspond à la direction selon laquelle se propage le faisceau incident, la seconde correspond à la

direction de polarisation du faisceau incident. La troisième lettre indique la direction de polarisation du faisceau analysé et la dernière lettre indique la direction selon laquelle on observe la diffusion. C'est ainsi que dans les spectromètres fonctionnant en rétrodiffusion, les deux lettres externes sont les mêmes et seule la polarisation peut être différente pour les faisceaux incident et diffusé.

Les informations apportées par la spectroscopie RAMAN sont relativement étendues comme l'identification de phases ou de composés chimiques, la détermination de la structure moléculaire, la caractérisation des matériaux, l'étude des systèmes amorphes et cristallins. En effet, la position (fréquence) des raies indique la nature des espèces chimiques car elle est caractéristique d'une vibration, la largeur des pics à mi-hauteur fournit des informations sur le désordre structural, l'intensité des pics dépend de la concentration de l'espèce détectée, le décalage en fréquence des pics est fonction de l'état de contrainte et de la température. Les performances de la spectroscopie Raman sont particulièrement remarquables. Il s'agit de la méthode spectroscopique dotée de la meilleure résolution (un micron) pour l'identification et la caractérisation de composés ou de phases. La figure II.20 résume les différentes informations qui peuvent être données par un spectre RAMAN.

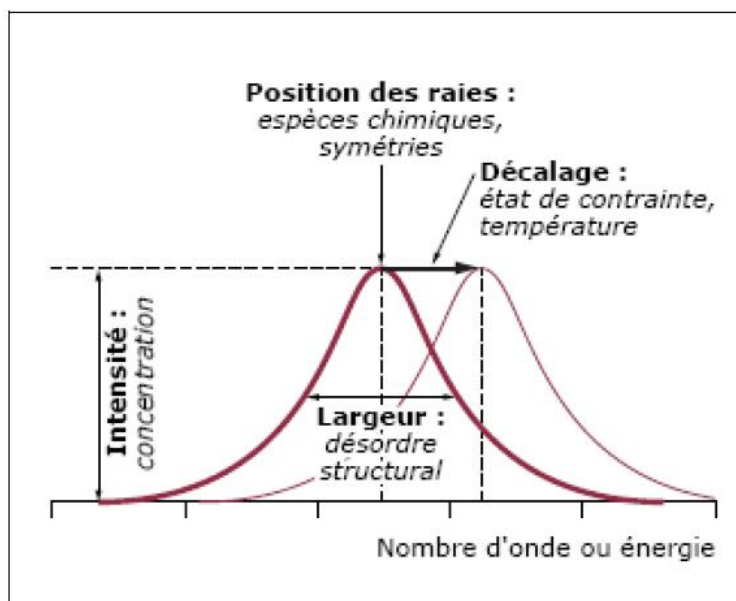


Figure II.20. Différentes informations données par le spectre RAMAN (D'après Barbillat)

Le micro-spectromètre utilisé est un Labram ARAMIS (Horiba Jobin-Yvon) (figure II.21) équipé d'une caméra CCD et de quatre sources laser de longueurs d'onde d'excitation à 405, 532, 633 et 785 nm. Le laser est focalisé sur l'échantillon à travers un microscope. La

tâche de focalisation à un diamètre de 1 μm . La résolution spectrale est d'environ $1,1 \text{ cm}^{-1}$ en utilisant un réseau à 1800 traits/mm (un autre réseau de 600 traits/mm est également disponible). Il est également possible d'adjoindre à ce spectromètre des platines de type Linkam pour effectuer des mesures en température jusqu'à environ 600°C . Étant équipé d'un microscope confocal et d'une table motorisée XYZ, cet appareil permet de réaliser une imagerie 2D et 3D. C'est ainsi que ce spectromètre Raman nous a permis de vérifier la nature et l'homogénéité radiale et longitudinale des fibres obtenues.

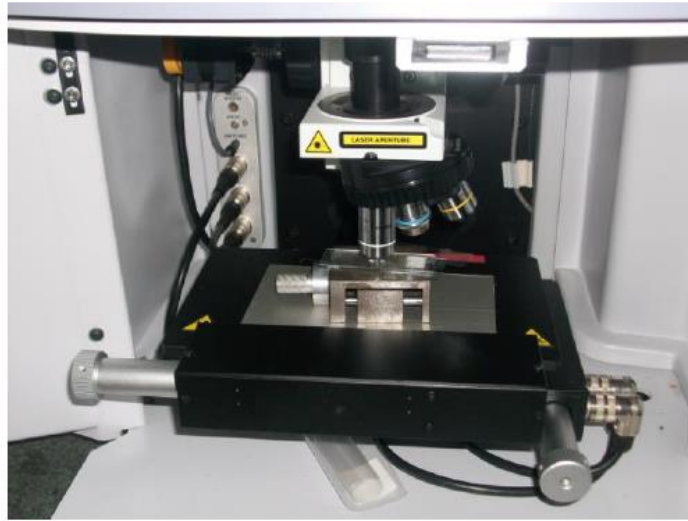


Figure II.21. Micro-spectromètre Raman Labram ARAMIS Horiba Jobin Yvon

Références

- ¹ F. Li, X. Hou, S. Pan and X. Wang, Chem. Mater, 21 (2009) 2846-2850
- ² D.A. Keszler, A. Akella, K.I. Schaffers, T. Alekel, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 329 (1994) 15
- ³ J. Ricard – Brevet Français FR2321326 (1975)
- ⁴ D.H. Yoon ,T. Fukuda – J. Crystal Growth, 35 (1994) 204
- ⁵ K. Lebbou, F. Balembois, J.M. Fourmigué, Techniques de l'ingénieur : « Procédé de fabrication de fibre monocristallines » IN-81 (2008)
- ⁶ M. Ferriol, M. Cochez, J. Therm. Anal. Calorim. (2013) 112 :225-262

Chapitre 3 : Borate de zinc et de bismuth (BZBO)

Depuis plusieurs années, les matériaux à base d'oxydes de bismuth et de bores sont d'un grand intérêt du fait de leurs bonnes propriétés optiques^{1,2,3,4}. En particulier le composé noncentrosymétrique BiB_3O_6 possède une large efficacité optique non linéaire^{4,5,6,7,8}. Dans notre recherche nous nous sommes focalisés sur l'étude et le développement d'un nouveau matériau appartenant à cette famille. Il s'agit du borate de zinc et de bismuth : $\text{Bi}_2\text{ZnB}_2\text{O}_7$. Ce composé présente des caractéristiques intéressantes : large effet de génération de seconde harmonique (GSH), large gamme d'accord de phase et résistance à la déliquescence.

Lors d'un précédent travail de thèse au laboratoire, un ancien doctorant, N. Kozahya, a réussi à obtenir, pour la première fois, des fibres de $\text{Bi}_2\text{ZnB}_2\text{O}_7$ par la méthode micro-Pulling Down. Les fibres obtenues étaient transparentes, homogènes, mais colorées en jaune/rouge-orangé. L'analyse microstructurale du cœur de ces fibres par microscopie électronique à balayage a montré la présence de deux zones différentes : une zone claire vitreuse plus riche en bismuth et moins riche en oxygène que la zone sombre majoritaire.

Dans le but d'améliorer la qualité des fibres et obtenir des fibres transparentes et non colorées, nous avons tenté d'élucider l'origine de la coloration observée et des zones de compositions différentes. Nous avons, tout d'abord, préparé et caractérisé les poudres de $\text{Bi}_2\text{ZnB}_2\text{O}_7$. Ensuite, la croissance des fibres a été réalisée par la technique μ -PD dans différentes conditions.

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats des différents essais de croissance de fibres de BZBO dans des conditions variées, ainsi que les hypothèses formulées sur l'origine et la cause de la coloration observée.

III.1. Synthèse et caractérisation des poudres de BZBO

Les poudres de $\text{Bi}_2\text{ZnB}_2\text{O}_7$ ont été préparées selon la méthode décrite dans le chapitre II. Les poudres obtenues, colorées en jaune, ont été caractérisées par diffraction des rayons X et analyse thermique différentielle. Les différentes phases présentes ont alors été identifiées.

III.1.a. Diffraction des rayons X

La comparaison du diffractogramme de rayons X (figure III.1) des poudres de BZBO obtenues et de celui calculé théoriquement par Kozhaya⁹ indique que la phase obtenue est bien celle de borate de zinc et de bismuth, avec néanmoins la présence de trois pics supplémentaires ($2\theta=24,7$; $27,80$; $30,40^\circ$). Les pics supplémentaires pourraient être dus à la présence d'une ou plusieurs phases parasites, non éliminables par des traitements thermiques successifs et qui se formeraient par des réactions entre les composés de départ (ZnO , H_3BO_3 et Bi_2O_3), conduisant à des produits intermédiaires stables ou métastables. Ce résultat obtenu est cohérent avec celui de Kozhaya et coll.⁹.

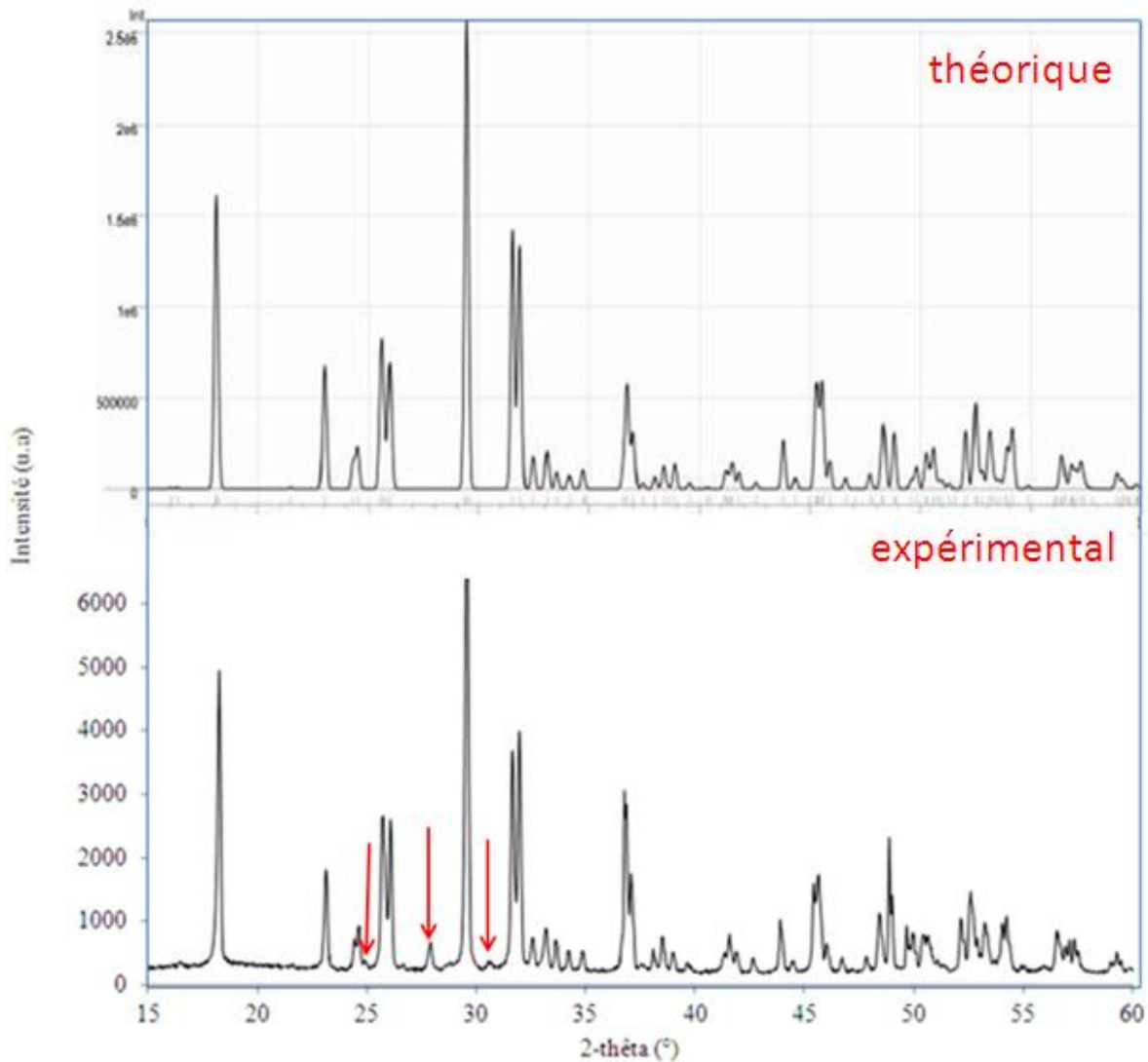


Figure III.1. Diffractogramme de rayons X théorique (en haut) et expérimental (en bas) sur poudre de BZBO⁹

III.1.b. Analyse thermique Différentielle (ATD)

Afin d'étudier le comportement du composé BZBO, l'analyse thermique différentielle des poudres a été effectuée avec une vitesse de chauffage et de refroidissement de 3°C/min. La figure III.3 illustre les résultats obtenus lors du chauffage.

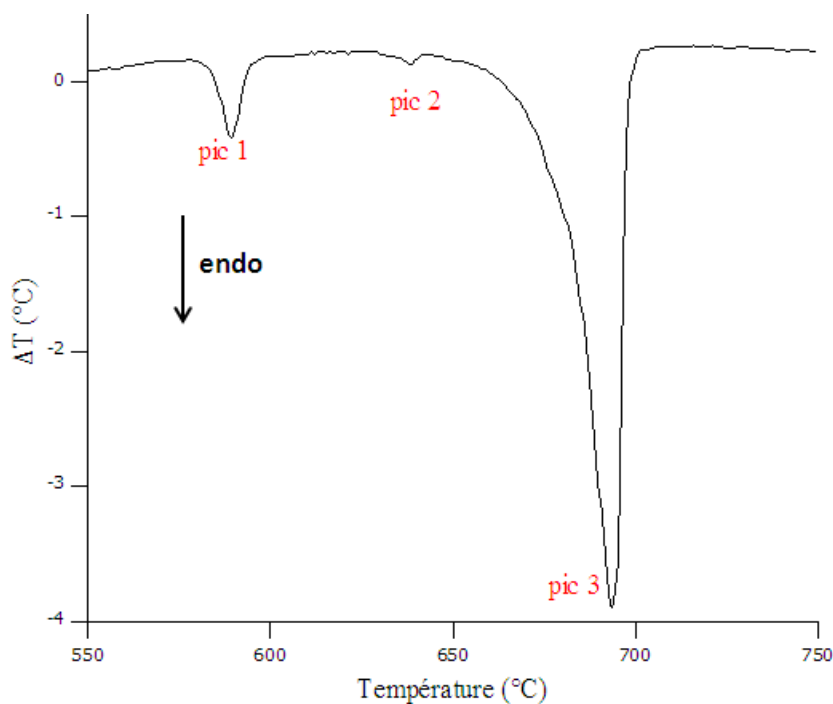
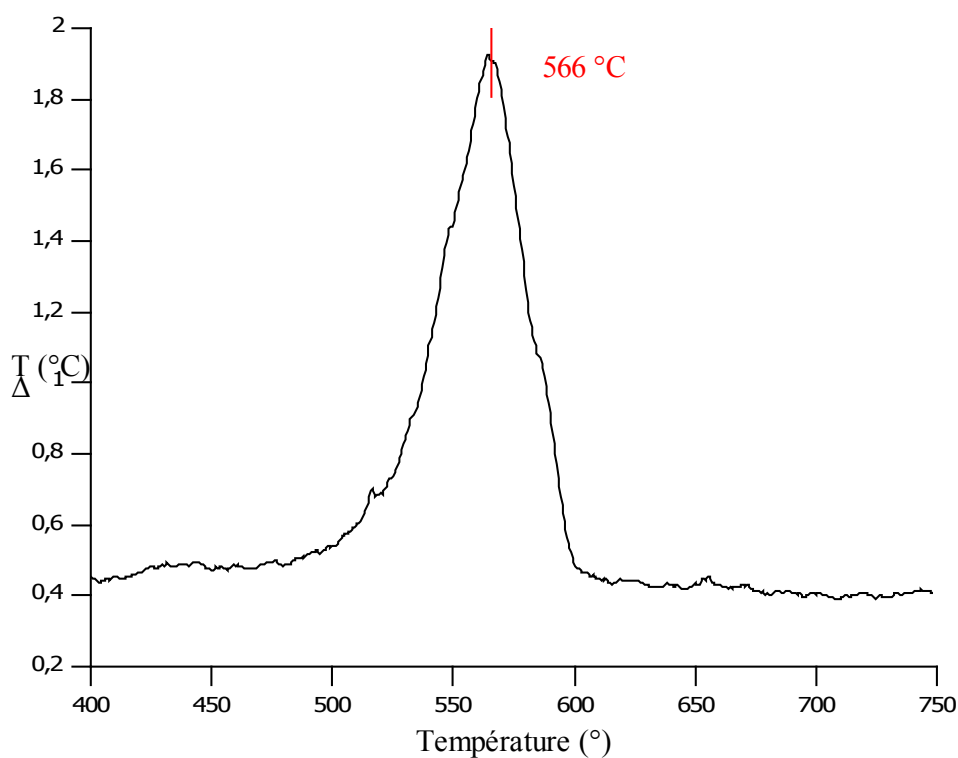


Figure III.2. Analyse thermique différentielle au chauffage des poudres de BZBO à une vitesse de 3°C/min

Cette courbe montre la présence de trois pics endothermiques dont les valeurs des températures de début (T_{onset}) et fin de pic (T_{pic}) sont données dans le tableau III.1. Ces résultats semblent contredire ceux obtenus par Li et coll.¹⁰ qui ont trouvé une fusion congruente pour BZBO avec un seul pic endothermique à 692°C au chauffage. Kozhaya et coll.⁹ ont aussi étudié le comportement thermique de BZBO au chauffage avec une vitesse de 10°C/min et ils ont obtenu deux pics endothermiques à 605,5 et à 699°C. Au refroidissement, la courbe d'ATD (figure III.4) montre la présence d'un seul pic exothermique de plus faible amplitude à 566°C.

Tableau III.1. Températures des pics de l'analyse thermique du composé $\text{Bi}_2\text{ZnB}_2\text{O}_3$

Composé	Pic 1 (°C)		Pic 2 (°C)		Pic 3 (°C)	
	T_{onset}	T_{pic}	T_{onset}	T_{pic}	T_{onset}	T_{pic}
$\text{Bi}_2\text{ZnB}_2\text{O}_3$	582	589	634	638	661	693

**Figure III.3.** Analyse thermique différentielle au refroidissement des poudres de BZBO à une vitesse 3°C/min

Ce résultat semble cohérent avec celui obtenu par Li et al.¹⁰ (figure III.4) qui a obtenu le même petit pic exothermique au refroidissement à 598°C mais avec un décalage de 30°C. Ce décalage de température est attribuable à la différence des vitesses de refroidissement utilisées lors de l'étude. Dans notre cas, l'important retard à la cristallisation observé (127°C) masque vraisemblablement les autres pics observés au chauffage.

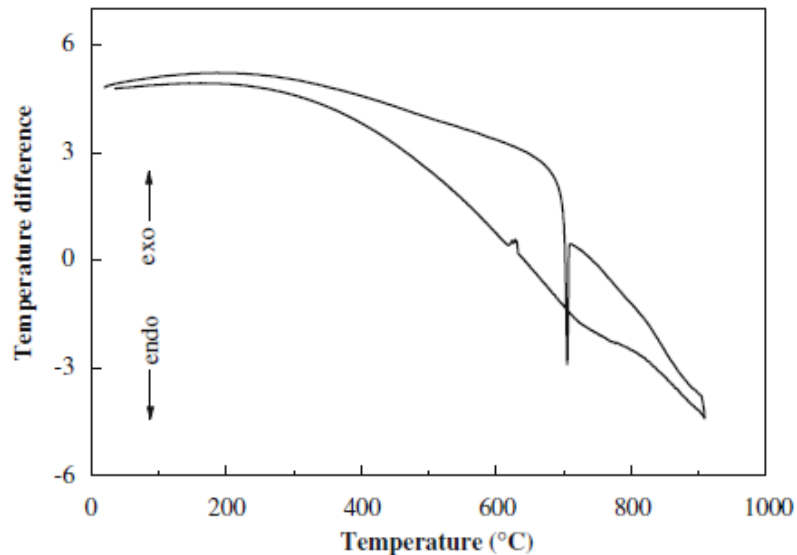


Figure III.4. Analyse thermique différentielle de BZBO avec une vitesse de chauffage et de refroidissement de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ¹⁰

On peut ainsi estimer que les pics supplémentaires observés à 582°C et 634°C au chauffage sont dus à des changements de phases qui pourraient être liés à un décalage de stoechiométrie par rapport à la composition théorique.

III.2. Croissance de fibres cristallines de BZBO

La croissance des fibres de BZBO a été réalisée par la technique de la microgoutte pendante en utilisant les conditions de croissance suivantes :

- Germe : fil de Platine ou monocristal de BZBO
- Atmosphère : air ou balayage d'oxygène ou d'azote
- Vitesses de tirages comprises entre 4,2 et 12 mm/heure
- Creuset en platine muni d'un capillaire de 0,7 mm de diamètre interne et 0,9 mm de diamètre externe

La croissance s'est révélée aisée et plusieurs fibres de plusieurs centimètres de long, assez transparentes, mais colorées en jaune-orangé, ont pu être élaborées sous air (figure III.5).

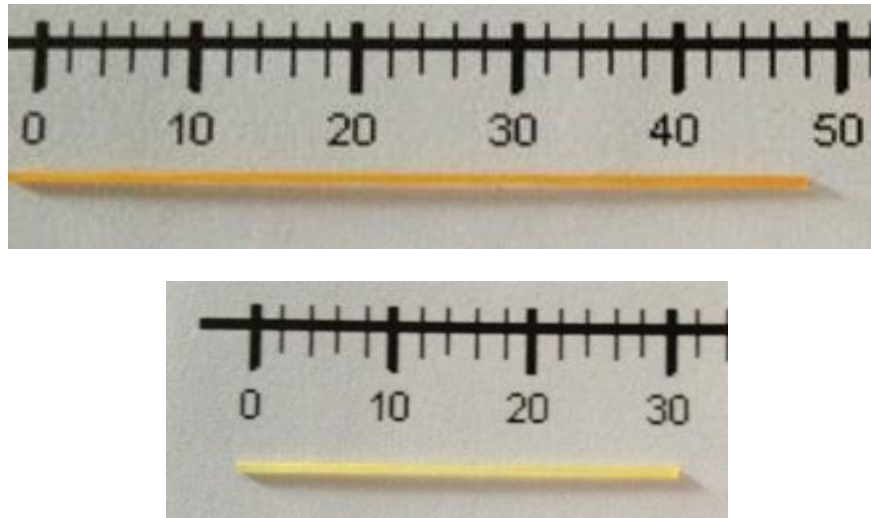


Figure III.5. Exemples de fibres cristallines de BZBO élaborées sous air à une vitesse de 12 mm/heure

L'examen au microscope optique montre que les fibres sont de diamètre régulier, exemptes de fractures, bulles et inclusions et ne présentant pas de défauts de surface (figure III.6).



Figure III.6. Examen microscopique d'une fibre de BZBO obtenue sous air à une vitesse de 4,2 mm/heure

Pour vérifier si l'atmosphère a ou non une influence sur la coloration des fibres, des essais de tirage sous balayage d'oxygène et d'azote ont été effectués. On constate (figure III.7) que la coloration des fibres n'est aucunement liée à l'atmosphère de tirage.

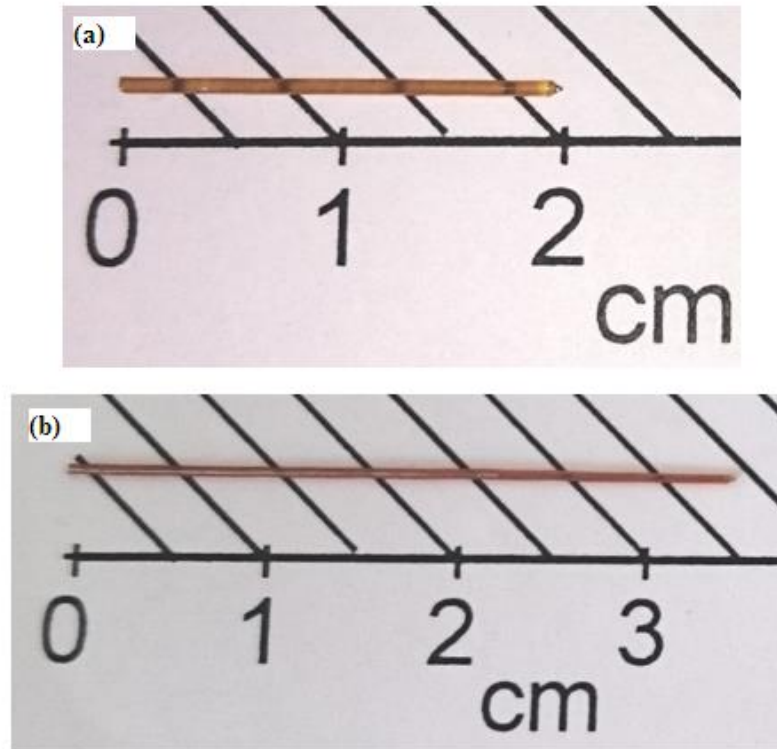


Figure III.7. Examen des fibres cristallines de BZBO obtenues sous oxygène (a) et sous azote (b) à une vitesse de 4,2 mm/heure

III.3. Caractérisation des fibres de BZBO

III.3.a. Diffraction des rayons X et analyse thermique différentielle

Pour tenter d'éclaircir le comportement au chauffage et la nature de la fusion du composé BZBO, des fibres des BZBO ont été broyées et caractérisées par DRX (figure III.8) et ATD (figure III.9).

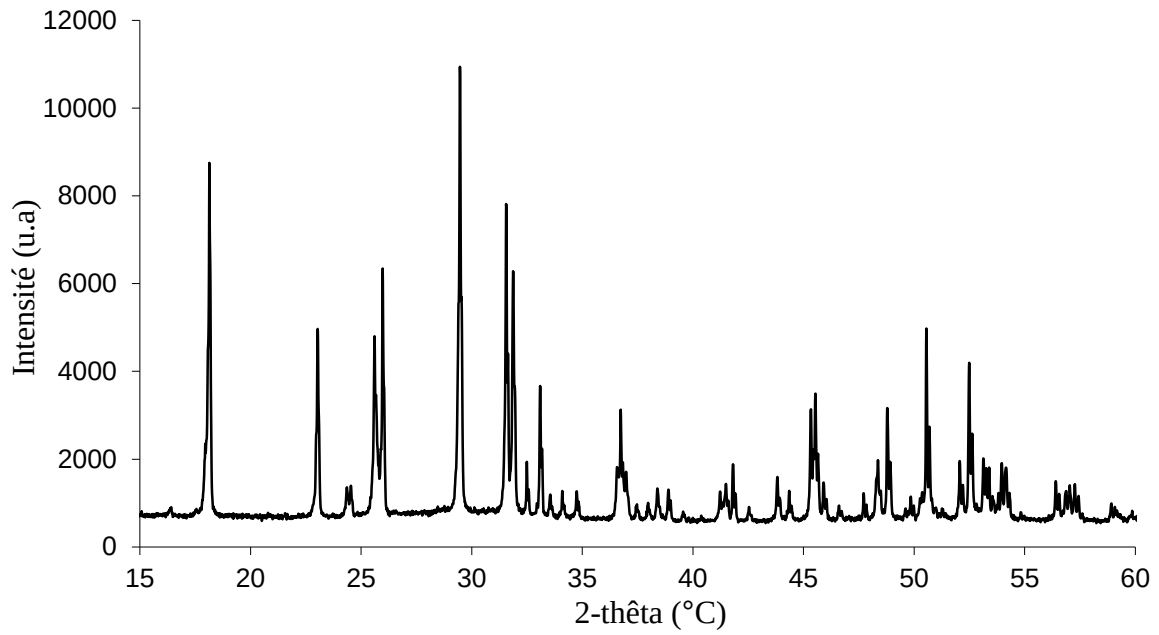


Figure III.8. Diffractogramme de rayons X de fibres broyées de BZBO

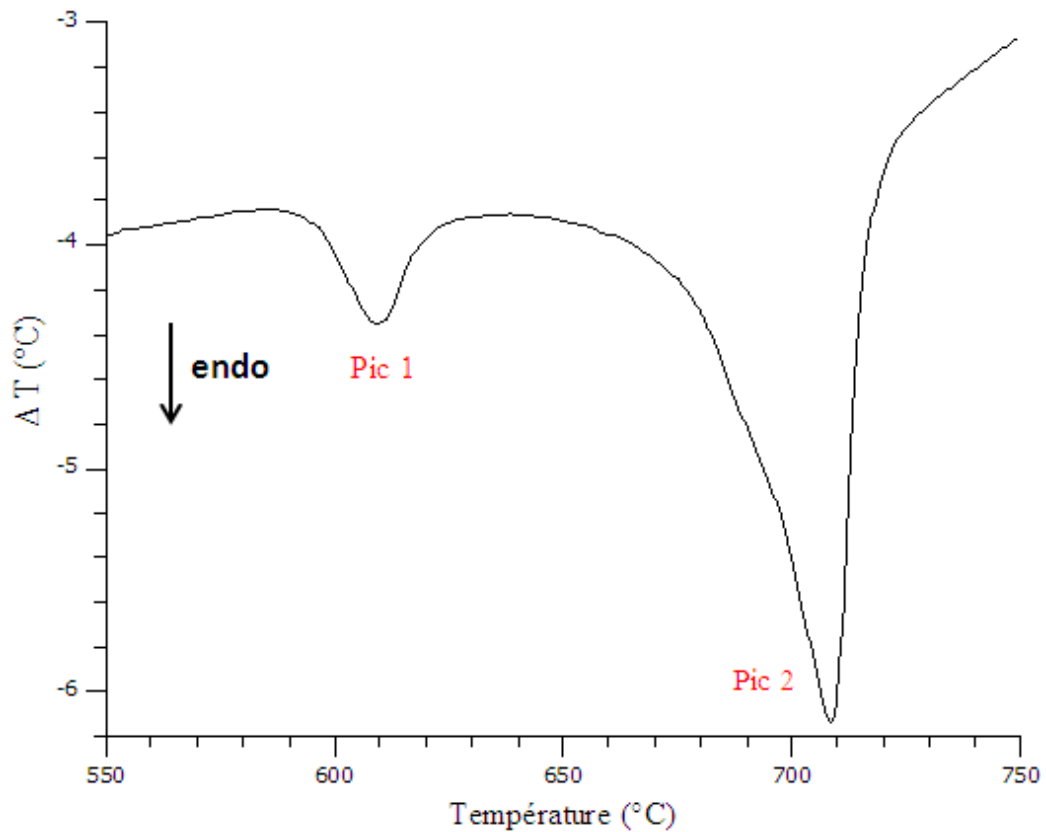


Figure III.9. Analyse thermique différentielle au chauffage de fibres broyées de BZBO (vitesse de chauffage = 10°C/min)

Tableau III.2. Températures des pics de l'analyse thermique de fibres broyées de BZBO

Composé	Pic 1 (°C)		Pic 2 (°C)	
	T _{onset}	T _{pic}	T _{onset}	T _{pic}
Fibres Bi ₂ ZnB ₂ O ₃	593	610	670	700

Dans le diffractogramme de rayons X de la figure III.8, on remarque que les trois pics supplémentaires observés précédemment à 24,7, 27,8 et 30,4° dans le diffractogramme de poudre de BZBO ont disparu, ce qui confirmerait notre hypothèse de la présence d'une phase supplémentaire métastable, disparaissant à la fusion du matériau. Par contre l'analyse de la courbe d'ATD des fibres broyées de BZBO obtenue au chauffage avec une vitesse de 10° C/min (figure III.10) montre la persistance de deux pics endothermiques dont les températures de début et de fin sont données dans le tableau III.2. Ces températures apparaissent légèrement supérieures à celles enregistrées lors de l'analyse thermique de la poudre, décalage relié à une vitesse de chauffage supérieure (10°C/min au lieu de 3°C/min). Le deuxième pic correspond au pic de fusion rapporté dans la bibliographie alors que le premier pic pourrait correspondre à un changement de phase, non observé dans la bibliographie. L'absence du troisième pic (T_{onset}=634°C) observé dans l'étude des poudres est probablement reliée aussi à la vitesse de chauffage plus élevée utilisée, entraînant le chevauchement des deux pics. Les différences d'amplitude de ces deux phénomènes le rendraient ainsi indétectable.

III.3.b. Diffraction des rayons X en température

Afin d'étudier l'origine des pics endothermiques supplémentaires observés en ATD dans les poudres des fibres broyées de BZBO, une analyse par diffraction des rayons X à différentes températures a été réalisée sur ces même poudres (figures III.10 et III.11)

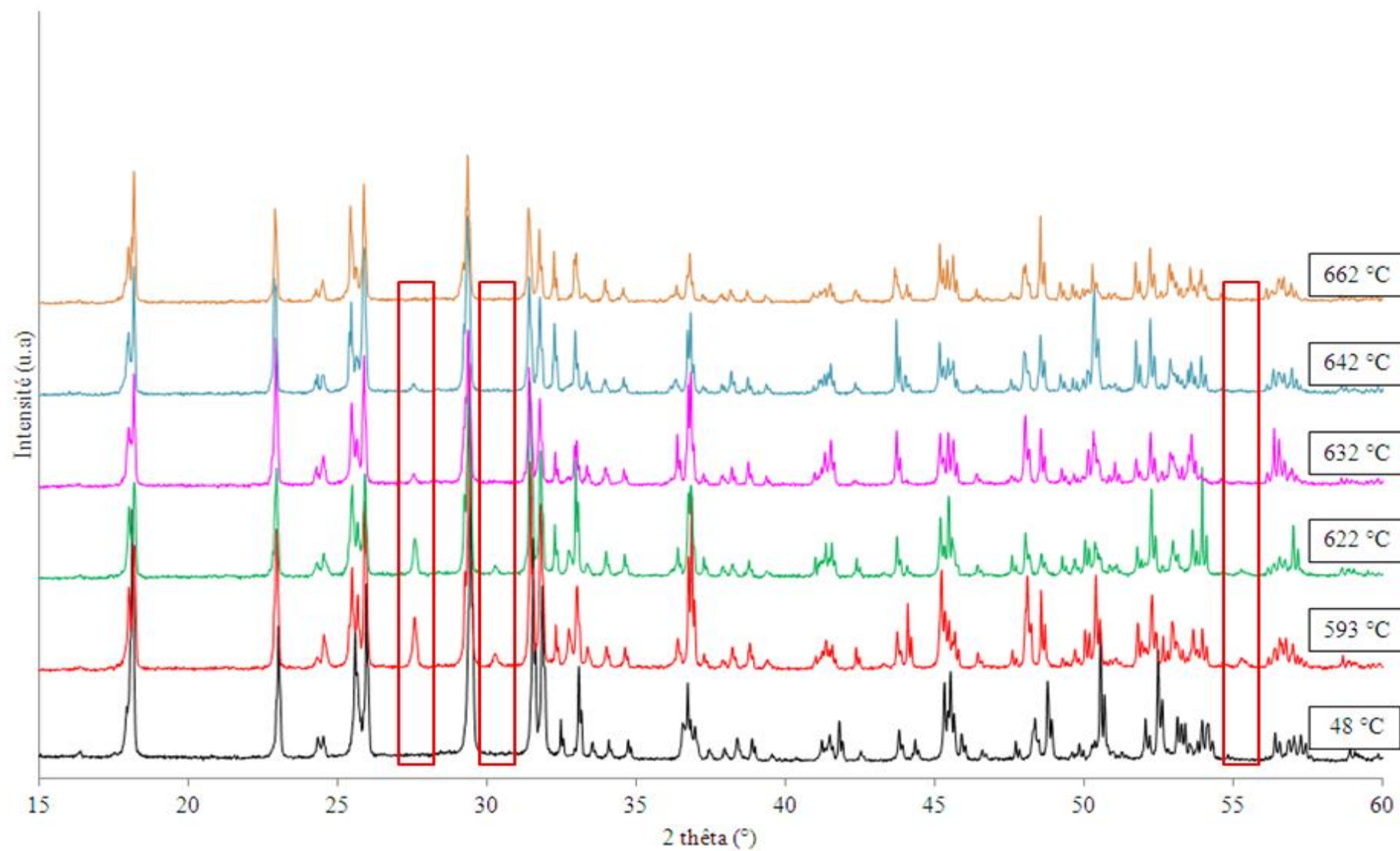


Figure III.10. Diffractogrammes de rayons X de fibres de BZBO broyées au chauffage.

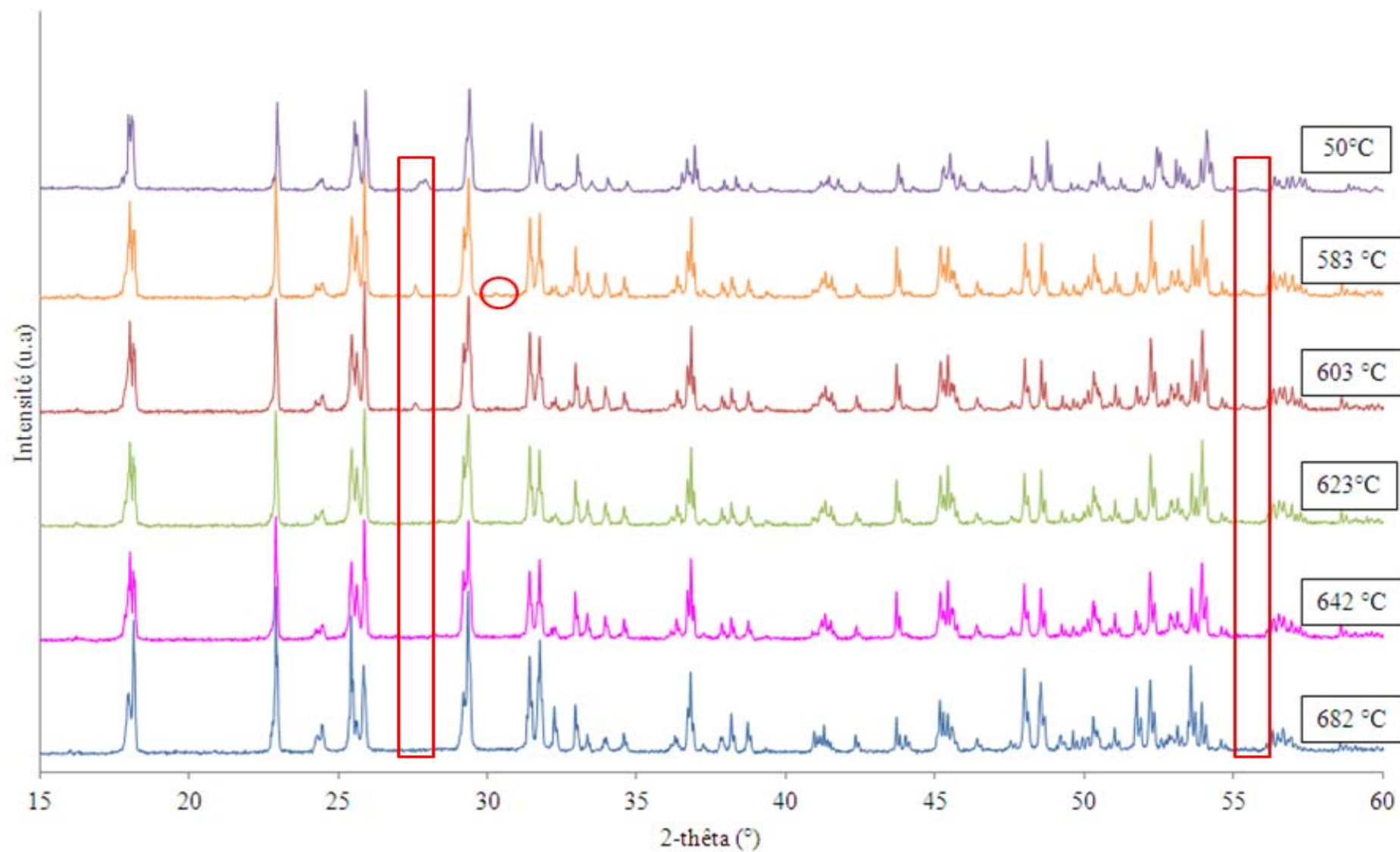


Figure III.11. Diffractogrammes de rayons X de fibres de BZBO broyées au refroidissement

L'analyse des diffractogrammes obtenus montre la présence de trois pics supplémentaires ($2\theta=27,70^\circ$; 31° et $55,25^\circ$) à 593°C . Ces pics disparaissent à partir de 662°C . Au refroidissement, les trois pics réapparaissent avec une intensité plus faible en dessous de 603°C . Le pic situé à $27,70^\circ$ persiste jusqu'à température ambiante. Une recherche de phases à partir des fiches ICDD montre que ces pics pourraient correspondre à des composés riches en bismuth comme : $\text{Bi}_{12}\text{ZnO}_{20}$ / $\text{Bi}_{38}\text{ZnO}_{60}$ / $\text{Bi}_{25,333}\text{Zn}_{0,667}\text{O}_{40}$ / $\text{ZnBi}_{38}\text{O}_{38}$ / $\text{Bi}_{12}(\text{Bi}_{0,66}\text{Zn}_{0,33})\text{O}_{19,33}$.

A partir des résultats de diffraction X à différentes températures et d'ATD, on peut estimer que les pics endothermiques observés avant la fusion correspondent à des transformations de phases liées à une déviation par rapport à la stœchiométrie lors de la synthèse des poudres et lors de la croissance des fibres. Cet écart a été confirmé par l'analyse élémentaire par ICP (Inductively Coupled Plasma) de fibres broyées. L'analyse a été réalisée par le Service Central d'Analyse à l'Institut des Sciences Analytiques (Villeurbanne). Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau III.3.

Tableau III.3. Résultats de l'analyse élémentaire des fibres de BZBO broyées

Elément	% massique	% atomique
B	3,08	15,42
Bi	68,22	17,66
Zn	10,73	8,88
O	17,16	58,04
Résultat : $\text{Bi}_{1,99}\text{Zn}_1\text{Bi}_{1,74}\text{O}_{6,54}$		

Par comparaison à la stœchiométrie $\text{Bi}_2\text{ZnB}_2\text{O}_7$, ils montrent bien, globalement, un déficit en bore et en oxygène. Le pourcentage molaire de perte de B_2O_3 est de 13,5%.

III.3.c. Spectroscopie Raman des fibres de BZBO

Quelles que soient leurs conditions de croissances, toutes les fibres ont été analysées par spectroscopie Raman afin de contrôler leur homogénéité sur toute leur longueur. Les spectres ont été enregistrés à température ambiante. A titre d'exemple, la figure III.12 montre le

spectre de diffusion Raman en surface d'une fibre cristalline de BZBO tirée avec une vitesse de 0,2 mm.min⁻¹.

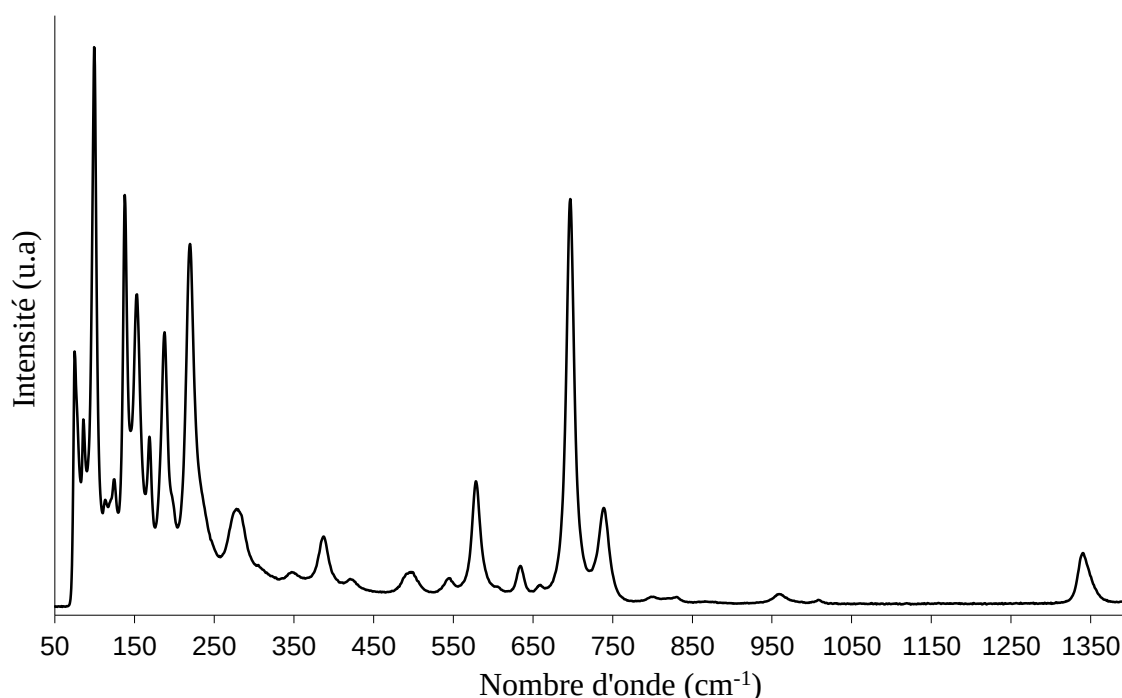


Figure III.12. Spectre de diffusion Raman à température ambiante pour une fibre de BZBO

Le spectre est composé de pics bien résolus même dans le domaine des basses fréquences, signe d'une bonne qualité cristalline. De manière générale, les spectres obtenus sont tout à fait comparables à ceux relevés dans la bibliographie^{11,12} pour Bi₂ZnB₂O₇. Aucune modification liée à l'écart de stœchiométrie déterminé par analyse élémentaire ne peut donc être observée par spectroscopie Raman.

Pour vérifier l'homogénéité des fibres en composition, les spectres ont été enregistrés dans les mêmes conditions sur différentes zones tout au long de la fibre (figure III.13). Ils ne montrent aucune évolution en fréquence pour toutes les bandes. On en déduit que les fibres sont homogènes sur toute leur longueur. En effet, tout changement de composition entraîne une modification de l'environnement atomique et donc, des contraintes imposées aux groupes vibrants se traduisant alors par une variation de la fréquence de vibration.

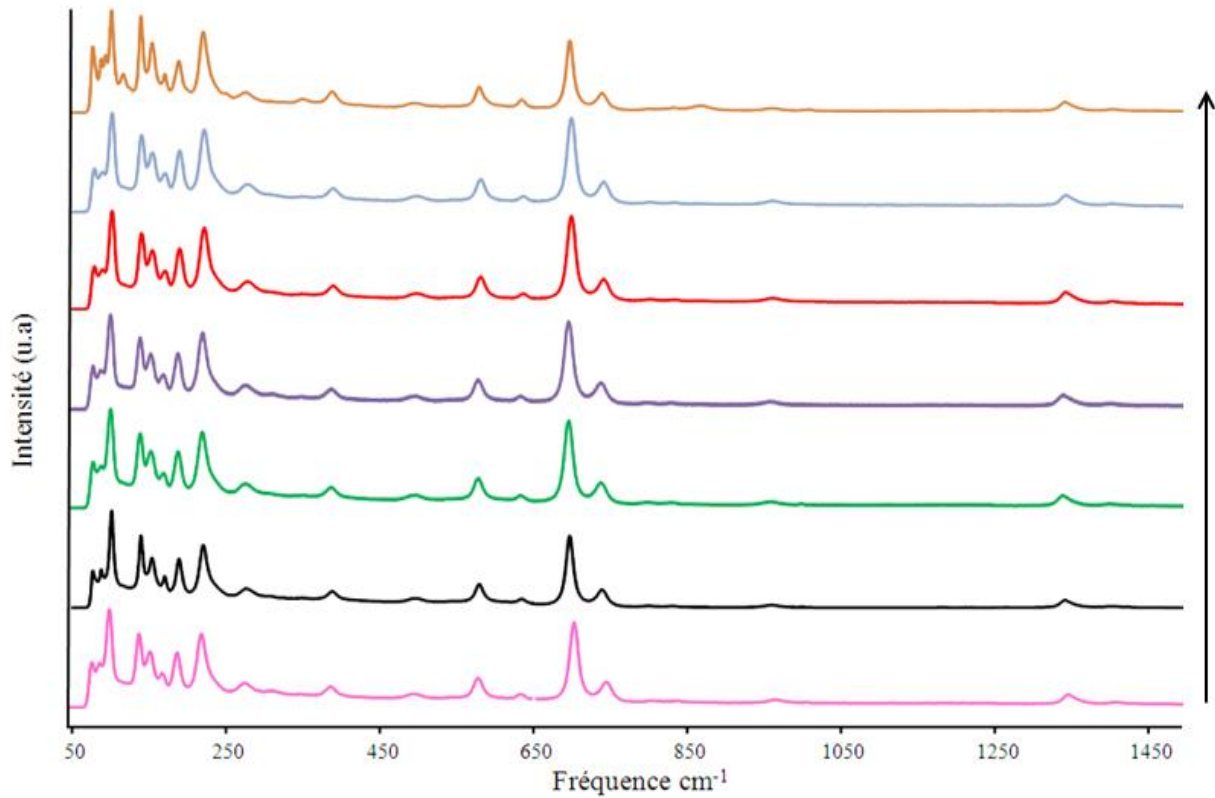


Figure III.13. Spectre Raman en surface d'une fibre de BZBO obtenues tous les 4 mm tout au long de l'axe de la fibre

III.3.d. Microscopies optique et électronique (MEB)

Afin de proposer une interprétation des résultats d'ATD et de diffraction X en température et également de comprendre l'origine de la coloration des fibres de BZBO, la microstructure de fibres élaborées sous air et sous balayage d'oxygène et d'azote a été examinée, tout d'abord, par microscopie optique, après inclusion de ces fibres dans une résine époxy et polissage à cœur. La figure III.14 montre alors la présence de deux zones dans les fibres, une zone claire dispersée dans une matrice plus sombre.

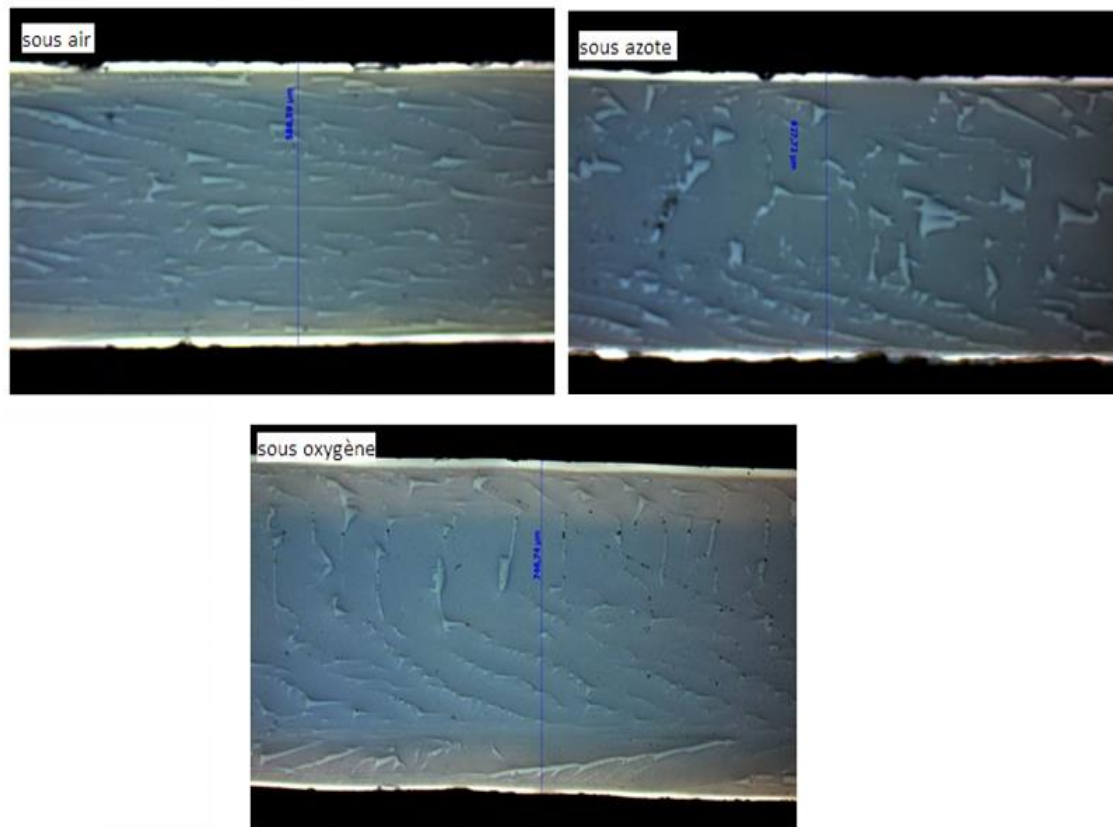


Figure III.14. Microstructure du cœur des fibres de BZBO obtenues sous différentes atmosphères observée par microscopie optique

On remarque, d'après ces images, que l'orientation des zones claires change selon l'atmosphère utilisée durant la croissance. Dans les fibres élaborées sous air, les phases claires sont orientées dans le sens de l'axe de tirage alors que dans celles obtenues en utilisant un flux d'azote, les zones claires le sont moins. Néanmoins, dans les fibres élaborées sous balayage d'oxygène les zones claires sont orientées plus régulièrement et en partie, perpendiculairement à l'axe de la fibre. Cette différence d'orientation a été attribuée à l'influence du débit gazeux imposé, pouvant perturber les mouvements de convection au sein du liquide au voisinage de l'interface de cristallisation.

Dans un deuxième temps, les fibres ont été examinées par microscopie électronique qui a confirmé la présence de plusieurs zones (figure III.15).

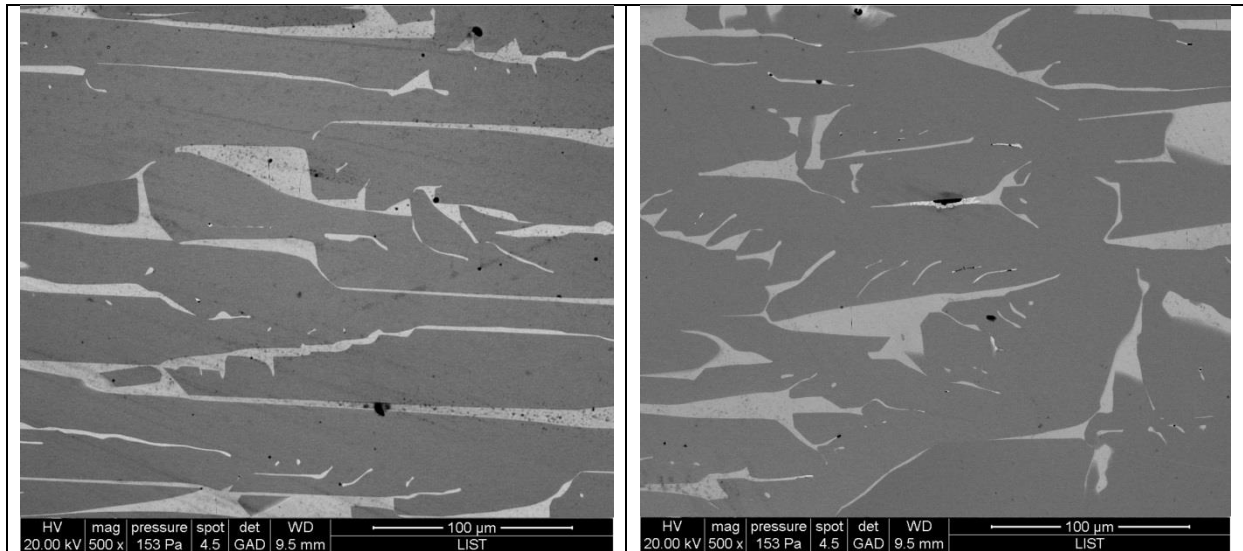


Figure III.15. Microstructure du cœur d'une fibre de BZBO tirée sous air, observée par microscopie électronique

La composition des zones observées a été analysée par microsonde EDS. Les résultats de l'analyse des trois zones marquées dans la figure III.16 sont donnés dans le tableau III.4. L'observation sous grossissement x8000 montre que la microstructure des zones claires apparaît, par endroits, plus complexe et constituée de zones plus claires et moins claires.

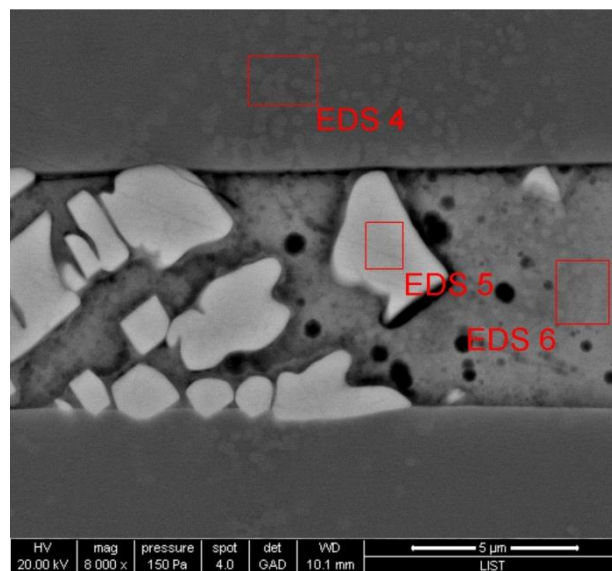


Figure III.16. Différentes zones du cœur d'une fibre de BZBO analysées par microsonde EDS

Cependant, d'après le tableau III.4, on constate que les zones claires EDS 5 et EDS 6 sont plus riches en bismuth et moins riches en bore et oxygène que la zone la plus sombre (EDS4). La zone EDS 5 est également moins riche en zinc que les deux autres. Ces résultats confirment ceux obtenus précédemment par Kozhaya⁹. La présence de trois zones de

compositions différentes est à rapprocher des résultats de l'analyse élémentaire, de l'analyse thermique différentielle et de la diffraction des rayons X. Ils montrent tous que la cristallisation de BZBO est plus complexe que la simple cristallisation d'un composé à fusion congruente. Il convient également de préciser qu'en l'absence d'étalonnage, les résultats de microsonde EDS ne sont pas absolument quantitatifs et ne peuvent servir qu'à une étude comparative de l'évolution de la composition.

En conclusion de cette étude, on peut estimer que la microstructure observée et la coloration des différentes fibres de BZBO obtenues est liée à l'écart de stœchiométrie évalué par analyse élémentaire par ICP à 13,5 % en moles de B_2O_3 . Nous avons donc tenté de compenser la perte de B_2O_3 en préparant, pour la croissance de fibres, des mélanges BZBO + 15 mol% B_2O_3 .

Tableau III.4. Résultats de l'analyse par microsonde EDS des zones EDS 4, EDS 5 et EDS 6 de la figure III.17.

Eléments	% atomique			
	Structure stœchiométrie	EDS4	EDS5	EDS6
B K	16,7	23,96	16,45	20,64
O K	58,3	49,42	42,65	46,94
Zn K	8,3	7,90	3,44	8,55
Bi L	16,7	18,72	37,46	23,85
Total	100	100	100	100

III.3.d Croissance de fibres à partir du mélange BZBO+15% B_2O_3

Préparation et caractérisation des poudres BZBO+15%B₂O₃

Des mélanges de $Bi_2ZnB_2O_7$ + 15% de B_2O_3 ont été préparés et recuits à 500°C pendant 48 heures. Ensuite, ils ont été caractérisés par DRX (figure III.17) et ATD (figure III.18).

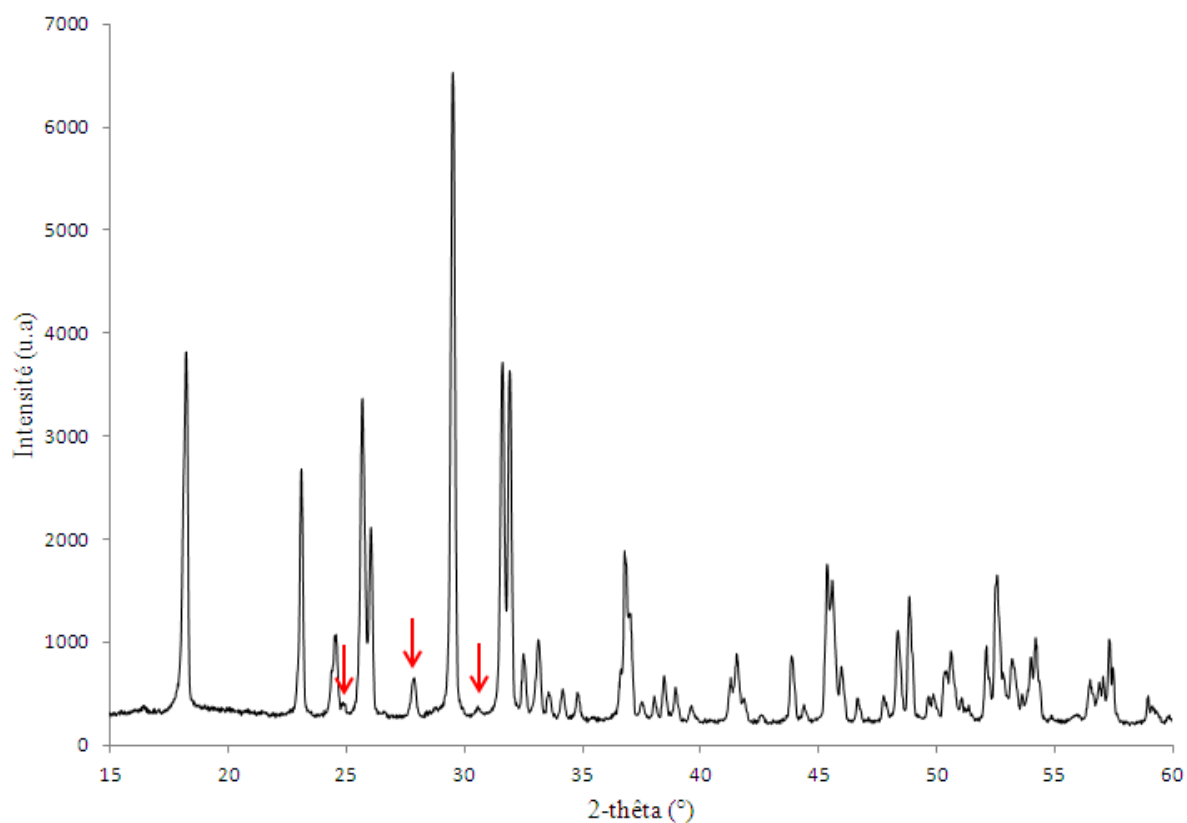


Figure III.17. Diffractogramme de rayons X des poudres BZBO+15%B₂O₃

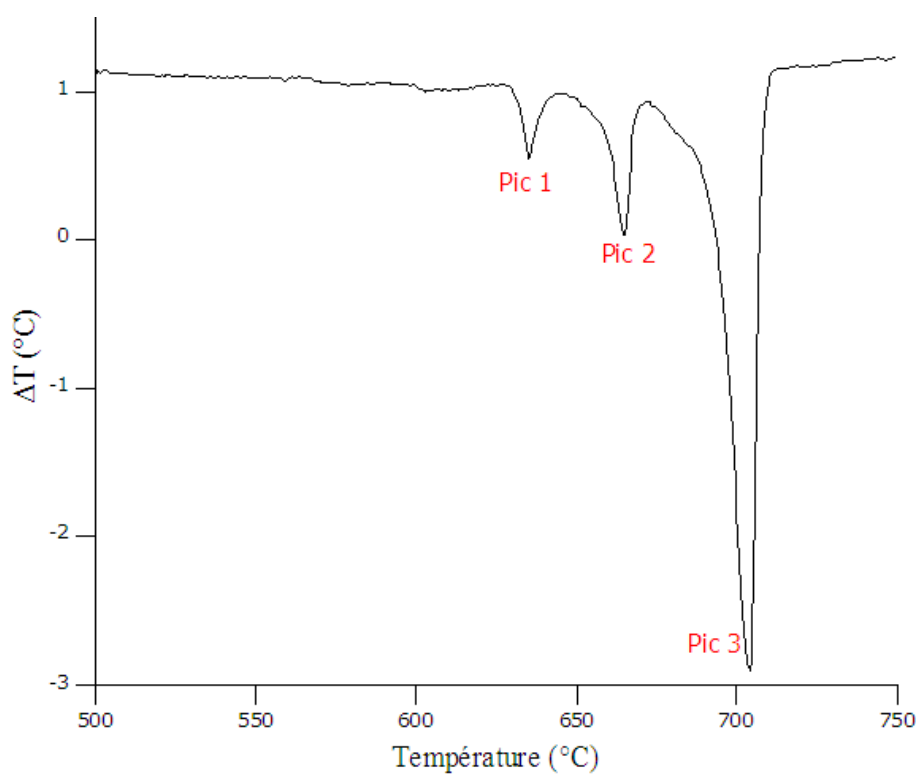


Figure III.18. Analyse thermique différentielle au chauffage des poudres BZBO+15%B₂O₃ (vitesse de chauffage = 3°C/min)

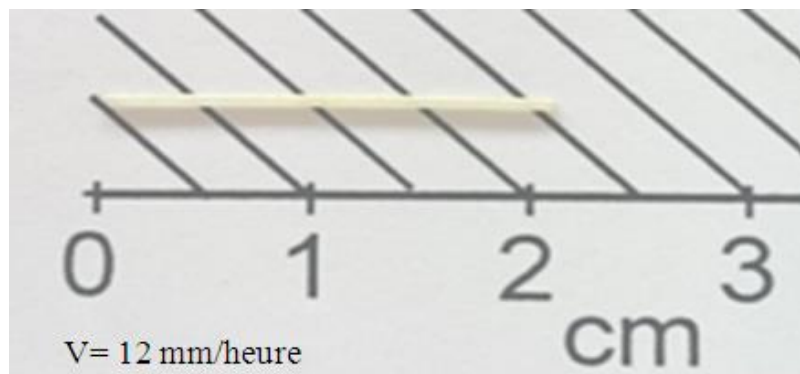
Tableau III.5. Températures des pics de l'analyse thermique de poudre de BZBO+15%B₂O₃

Composé	Pic 1 (°C)		Pic 2 (°C)		Pic 3 (°C)	
	T _{onset}	T _{pic}	T _{onset}	T _{pic}	T _{onset}	T _{pic}
Bi ₂ ZnB ₂ O ₃ + 15%B ₂ O ₃	630	635	656	664	676	704

Le diffractogramme de rayons X des poudres BZBO+15%B₂O₃ est similaire à celui des poudres de BZBO. Les pics supplémentaires observés dans le diffractogramme des poudres de BZBO seul persistent. Il n'y a apparemment pas de phases supplémentaires qui se forment ou qui soient détectables, mais les phases parasites stables sont toujours présentes. Néanmoins, l'analyse thermique différentielle des poudres montre la présence de trois pics endothermiques dont les caractéristiques sont données dans le tableau III.5. Le dernier pic correspond évidemment à la fusion qui a lieu à une température très proche de celle de BZBO seul, ce qui est favorable pour le tirage des fibres. Les températures et les amplitudes des deux autres pics endothermiques sont différentes de celles des pics avant fusion observés précédemment pour les poudres de BZBO seul. Ces accidents thermiques correspondent donc à des transformations de phases ou des réactions invariantes indéterminées et liées au décalage du point représentatif du mélange dans le système ternaire B₂O₃-ZnO-Bi₂O₃.

Croissance des fibres par la méthode μ -PD

Des essais de croissance des fibres par la technique μ -PD à partir du mélange BZBO+15%B₂O₃ ont été réalisés sous air. La cristallisation a été amorcée avec un fil de platine. La vitesse de tirage était comprise entre 3 et 12 mm/heure et les gradients thermiques ont été contrôlés afin d'assurer un bon contrôle du diamètre de la fibre. La figure III.19 montre des exemples de fibres obtenues à différentes vitesses.



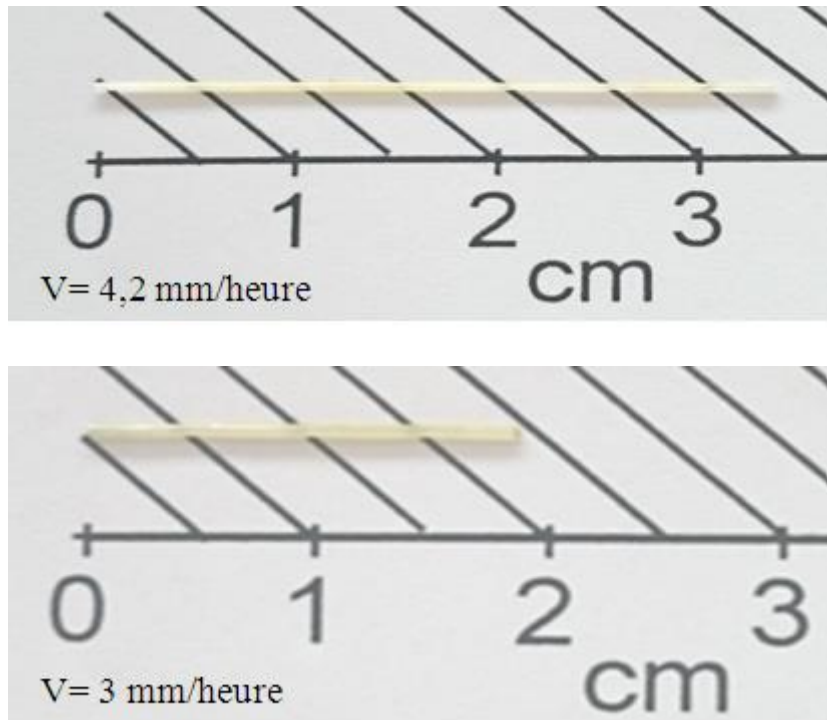
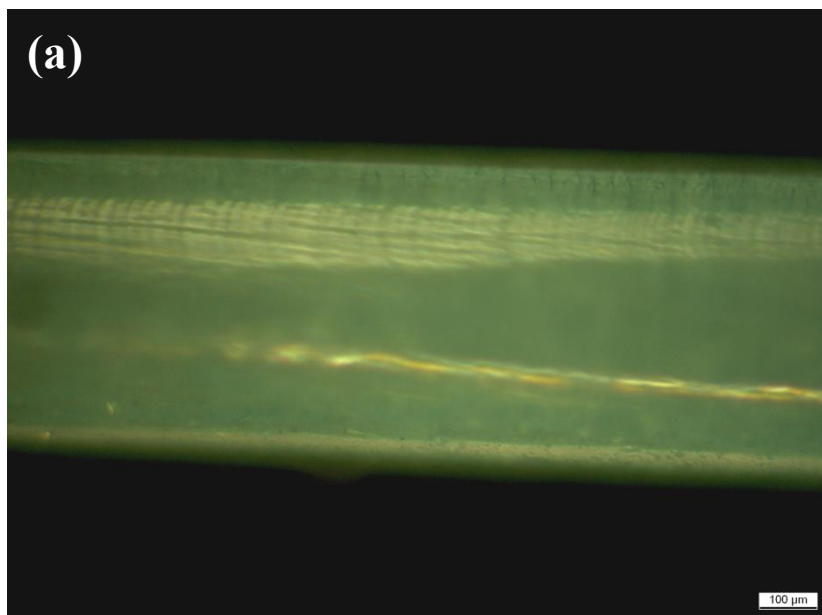


Figure III.19. Fibres de BZBO obtenues à différentes vitesses de tirage

Les fibres obtenues à partir du mélange $\text{BZBO} + 15\% \text{B}_2\text{O}_3$ sont moins colorées, mais également moins transparentes. On constate également que plus la vitesse de tirage diminue, plus la coloration et la transparence des fibres augmentent qualitativement. Avec la plus faible vitesse (3 mm/heure) les fibres sont faiblement transparentes et de couleur jaune claire. Ces observations ont été confirmées par microscopie optique (figure III.20)



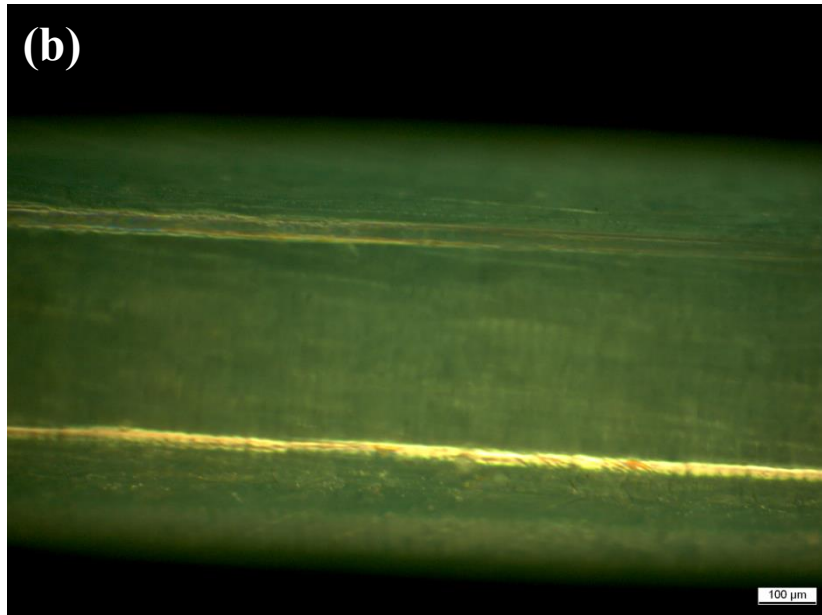


Figure III.20. Fibre de BZBO obtenue avec une vitesse de tirage $v= 4,2$ mm/heure (a) et $v= 3$ mm/heure (b) observée par microscopie optique

Spectroscopie Raman des fibres obtenues

Afin de vérifier la composition des fibres obtenues, une analyse par spectroscopie Raman a été réalisée. La figure III.21 montre un spectre Raman de fibre élaborée à partir des mélanges BZBO+15% B_2O_3 comparé à un spectre obtenu pour une fibre élaborée à partir de BZBO sans ajout de B_2O_3 .

Le spectre composé de bandes bien résolues, est similaire au spectre de la poudre de BZBO seul, utilisée pour la croissance. Néanmoins la bande observé à 700 cm^{-1} correspondant à la vibration de type bending de la liaison B-O dans $[BO_3]$ est plus intense. Ainsi, on peut confirmer que les fibres obtenues à partir du mélange BZBO+15% B_2O_3 sont des fibres de BZBO, mais avec la présence d'une phase supplémentaire contenant du bore et de l'oxygène.

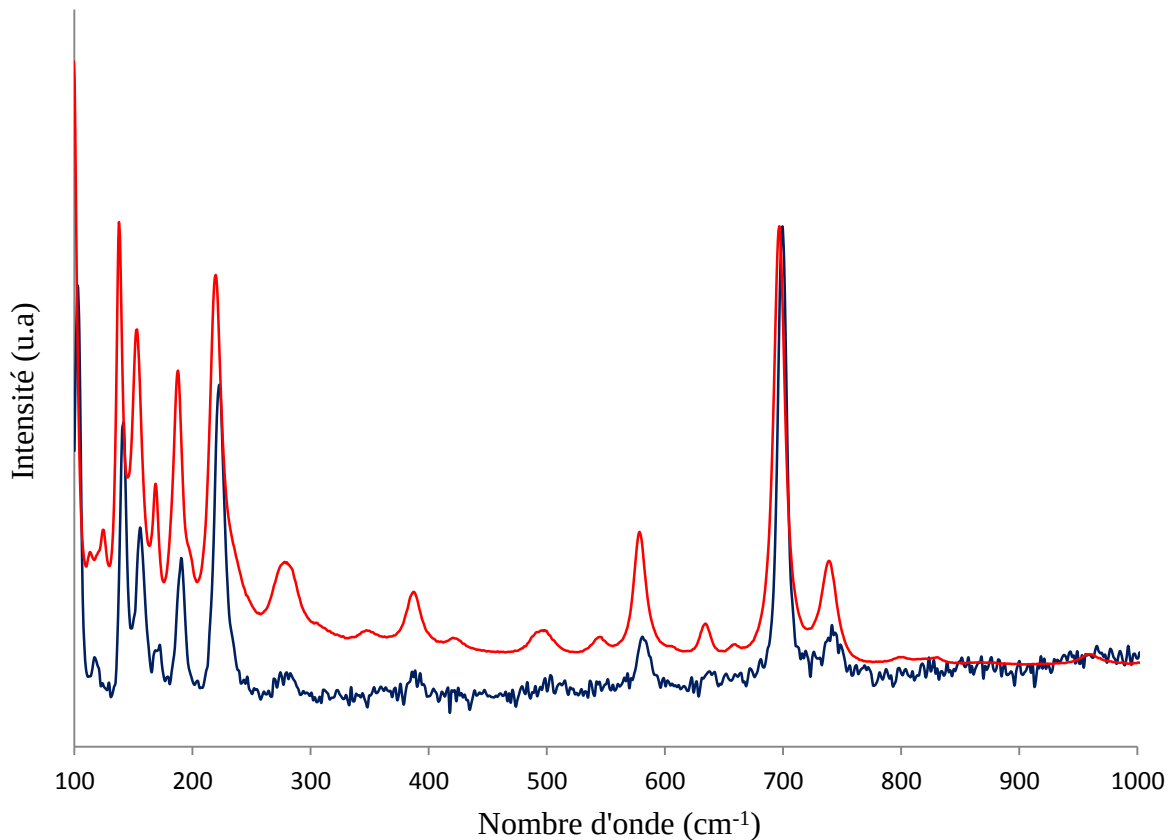


Figure III.21. Spectres de diffusion Raman à température ambiante pour une fibre obtenue à partir du mélange BZBO+15%B₂O₃ (en bleu) et pour une fibre de BZBO (en rouge)

Caractérisation microstructurale des fibres par microscopie électronique à balayage

La microstructure du cœur des fibres obtenues à partir des mélanges BZBO+15% B₂O₃ a été examinée par microscopie électronique à balayage. Les figures III.22 et III.23 illustrent les résultats de ces observations. On remarque encore la présence de deux phases, mais cette fois, il s'agit d'une phase sombre dispersée dans une matrice plus claire. Les zones sombres apparaissent étirées parallèlement à l'axe de tirage de la fibre. Ces images montrent donc l'inverse de ce qui a été observé dans les fibres obtenues à partir de BZBO seul. Afin d'identifier la composition des zones sombres et de la matrice claire observées, une analyse élémentaire par microsonde EDS a été réalisée. Les résultats obtenus pour les fibres élaborées avec différentes vitesses de tirage sont présentés dans le tableau III.6. On constate que les écarts de concentration des différents éléments entre les deux zones sont nettement moins marqués que pour les fibres obtenues à partir d'une poudre de BZBO seul. Cependant, l'oxygène et le bore sont plus concentrés dans la zone sombre, alors que le zinc et le bismuth sont légèrement plus concentrés dans la zone claire.

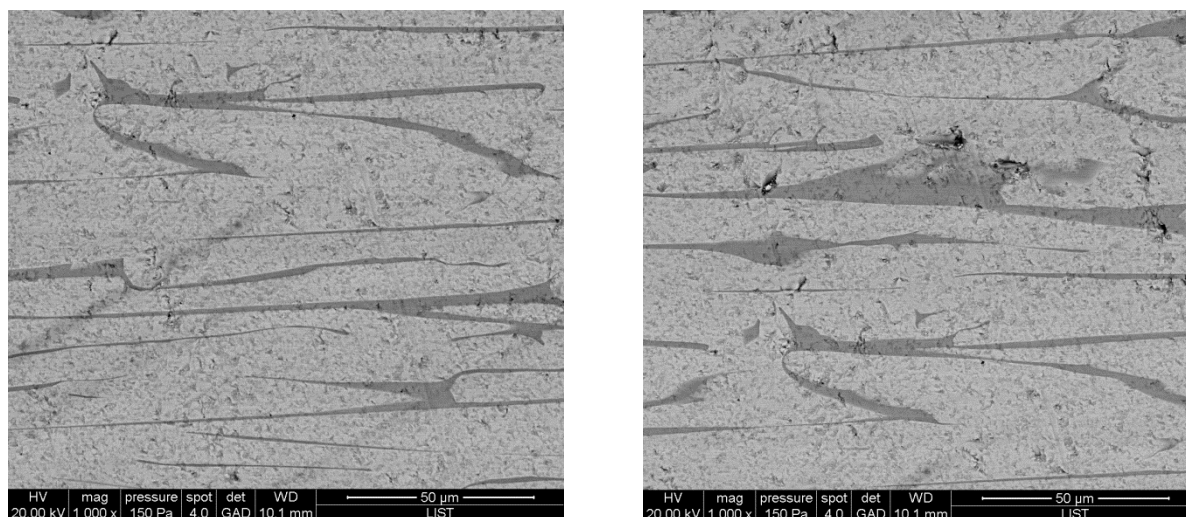


Figure III.22. Microstructure d'une fibre obtenue à partir du mélange BZBO+15%B₂O₃ observée par microscopie électronique

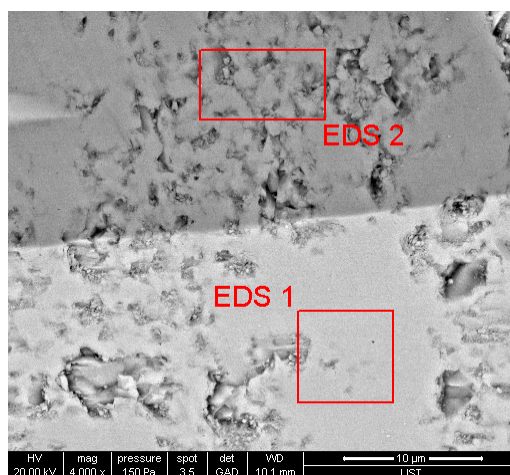


Figure III.23. Différentes zones du cœur d'une fibre obtenue à partir du mélange BZBO+15%B₂O₃ observées par microscopie électronique

Tableau III.6. Pourcentages atomiques des éléments des zones EDS1 et EDS2

Fibres Bi ₂ ZnB ₂ O ₇ +15%B ₂ O ₃				
	Bore %	Oxygène %	Zinc %	Bismuth %
V= 3 mm/h				
Zone claire (EDS 1)	32,73	42,31	7,21	17,75
Zone sombre (EDS 2)	35,71	46,11	5,32	12,86
V=4,2 mm/h				
Zone claire	33,08	42,33	7,13	17,46
Zone sombre	35,76	45,32	4,91	14,01
V=12 mm/h				
Zone claire	31	43,89	7,03	18,07
Zone sombre	35,27	44,54	6,85	13,34

La concentration des éléments des deux types de zones observées dans les fibres tend donc à s'égaliser quand on part d'un bain fondu contenant un excès de B_2O_3 tandis que la coloration des fibres s'atténue aussi. Nous avons alors recherché une interprétation plausible de la couleur des fibres et de tous les phénomènes observés en analyse thermique, diffraction des rayons X et microscopie électronique qui montrent la présence de différentes phases au sein du matériau.

III.4. Recherche d'une interprétation des phénomènes observés

Deux hypothèses peuvent être proposées :

Première hypothèse : une réaction aurait lieu entre le bain fondu et le creuset en platine utilisé pour le tirage, car il montre des signes d'attaque en fin de croissance. Cette réaction produirait un ou des composés mal dispersés et dilués dans le bain fondu en raison de sa viscosité et venant perturber le processus de cristallisation. Cela entraînerait la formation des zones claires de composition différente de celle des zones sombres que les travaux antérieurs de Kozhaya et coll.⁹ ont montré être mal cristallisées. La coloration des fibres serait la conséquence de ces phénomènes et de la présence de composés plus riches en bismuth dans les zones claires. En effet, Becker et coll.¹³ ont montré, lors de la croissance de BiB_3O_6 , la présence de zones colorées plus riches en bismuth que les zones incolores, qui contiendraient un composé comme $Bi_3B_5O_{12}$ de couleur brune. Si cette hypothèse est valable, le changement de matériau dont est fait le creuset ou l'absence de creuset devrait résoudre le problème. Cette hypothèse n'expliquerait cependant pas le comportement en ATD des poudres de BZBO, ni leur légère coloration, leur préparation ne faisant pas intervenir de platine.

Deuxième hypothèse : Il a été montré une perte non négligeable d'oxyde de bore lors de la croissance des fibres. Il s'ensuit que la stœchiométrie exacte de BZBO n'étant plus vérifiée, son point représentatif se déplace légèrement dans le plan des compositions du système ternaire B_2O_3 -ZnO- Bi_2O_3 . Celui-ci n'étant pas connu, on peut envisager, à ce moment, la manifestation de transformations de phases et/ou de réactions invariantes mettant en jeu BZBO. La cristallisation pourrait alors être de type péritectique. La vérification de cette hypothèse nécessite, à priori, de faibles vitesses de tirage et de faibles gradients thermiques axiaux pour s'assurer que les réactions susceptibles de se produire, entre un liquide et un

solide pour donner un solide, sont menées à terme. Elle permettrait également d'expliquer le comportement des poudres de BZBO.

III.4.1. Vérification de la première hypothèse : réaction du liquide avec le creuset en Pt

Dans le but de vérifier la première hypothèse, deux expériences de croissance des fibres ont été réalisées :

- Croissance des fibres par la technique LHPG (Laser Heated Pedestal Growth)
- Croissance des fibres par la technique μ -PD en utilisant un creuset en or.

1 / Croissance des fibres de BZBO par la technique LHPG

Le principe de base de la technique est simple (figure III.24). Un faisceau laser infra-rouge (CO_2) est focalisé sur l'extrémité d'un barreau céramique source de composition égale à celle du cristal à élaborer. Lorsque l'extrémité du barreau est fondue, un germe cristallin est plongé dans la zone fondue. Il est ensuite retiré avec une vitesse constante pour obtenir une fibre cristalline. Simultanément, la zone fondue est alimentée par déplacement du barreau source. Le diamètre de la fibre est fixé par le rapport des vitesses de déplacement du germe et du barreau source.

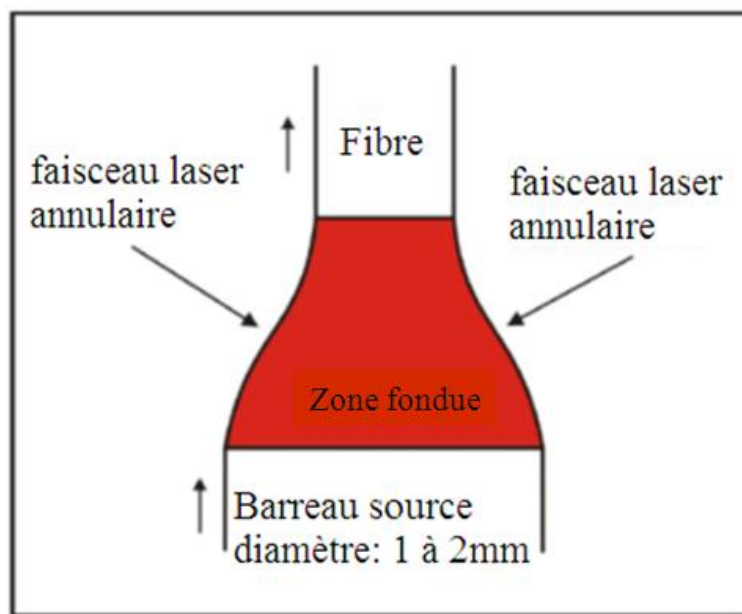


Figure III.24. Principe de la technique LHPG

Les expériences de croissance (figure III.25) ont été réalisées aux USA par l'entreprise Shasta Crystals. A partir d'un barreau source dont la composition correspond à $\text{Bi}_2\text{ZnB}_2\text{O}_7$, de petites fibres de longueur d'environ 3 à 4 mm ont été obtenues avec une vitesse de tirage de 60 à 120 mm/h. Des fibres de plus grande longueur n'ont pas pu être obtenues, car les vitesses de tirage utilisées ont entraîné la rupture rapide de l'interface de cristallisation, l'état stationnaire, nécessaire à la croissance d'une fibre régulière, n'ayant pas été atteint. Cependant, les cristaux obtenus sont transparents et incolores (figure III.26)



Figure III.25. Croissance des fibres de BZBO par la méthode LHPG

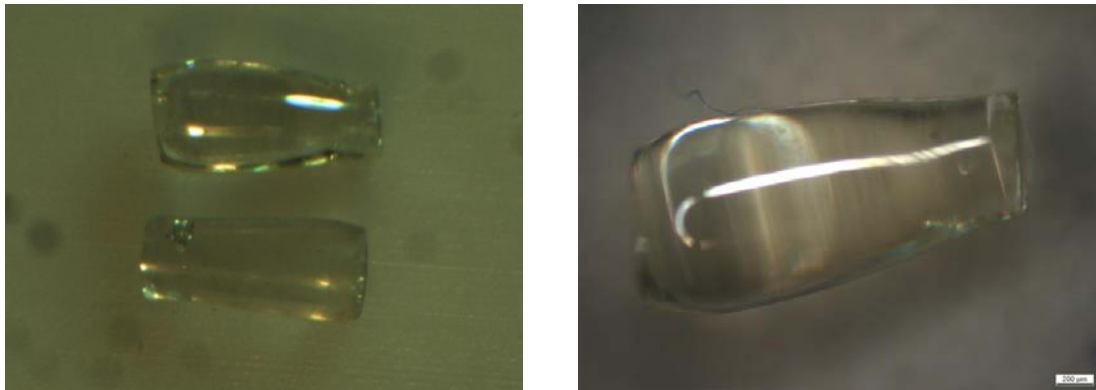


Figure III.26. Fibres de $\text{Bi}_2\text{ZnB}_2\text{O}_7$ obtenues par LHPG avec une vitesse de tirage de 60 à 120 mm/h

Afin de vérifier la nature et la composition de la fibre obtenue, une analyse par spectroscopie Raman a alors été effectuée. La figure III.27 présente le spectre Raman d'une fibre. Les différentes bandes du spectre sont très larges et étalées, caractéristiques d'un état vitreux, les borates se prêtant facilement à la vitrification. Ainsi les fibres obtenues sont de nature amorphe et non pas cristalline que l'on peut expliquer par la vitesse très élevée utilisée lors du tirage facilitant la trempe du liquide et donc, sa vitrification.

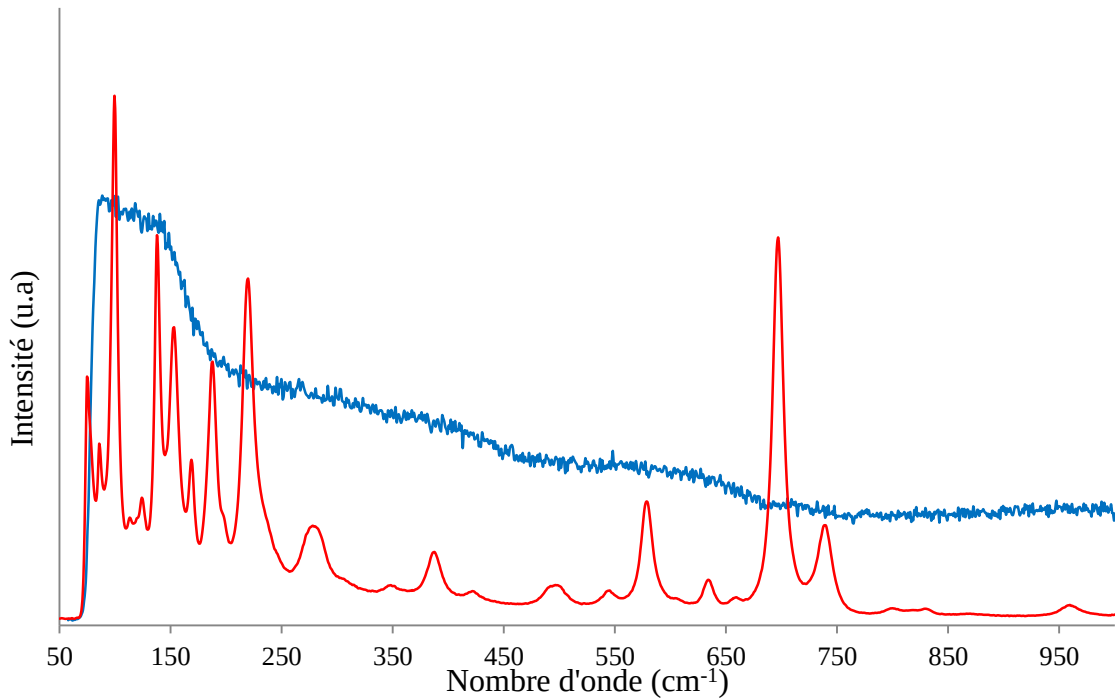


Figure III.27. Spectre Raman d'une fibre obtenue par LHPG (courbe bleue) et d'une fibre de BZBO élaborée par la technique μ -PD (courbe rouge)

D'autres essais de croissance avec des vitesses de tirage plus faibles ont alors été réalisés par la technique LHPG. Les fibres élaborées sont relativement transparentes et colorées en jaune. La figure III.28 présente les fibres obtenues avec différentes vitesses de tirage. L'analyse Raman (figure III.29) a montré que les fibres obtenues sont des fibres cristallines de BZBO.

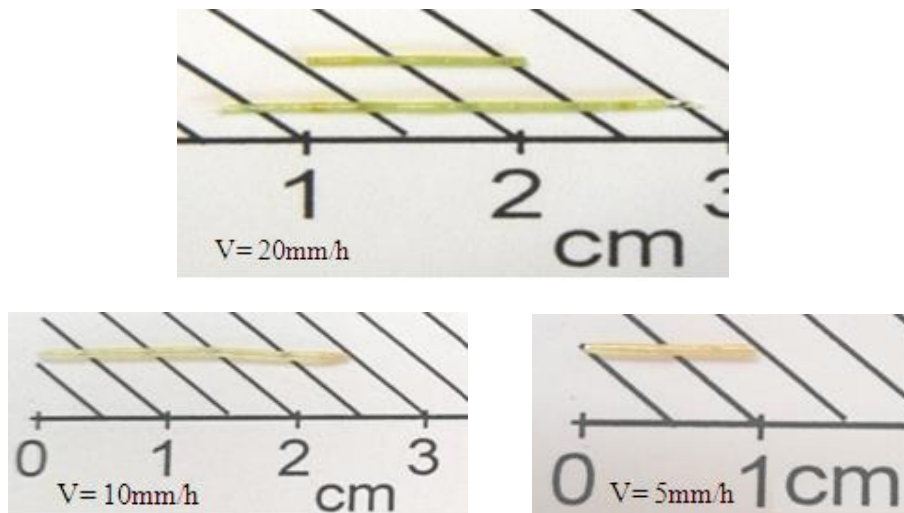


Figure III.28. Fibres de BZBO obtenues par la technique LHPG à différentes vitesses

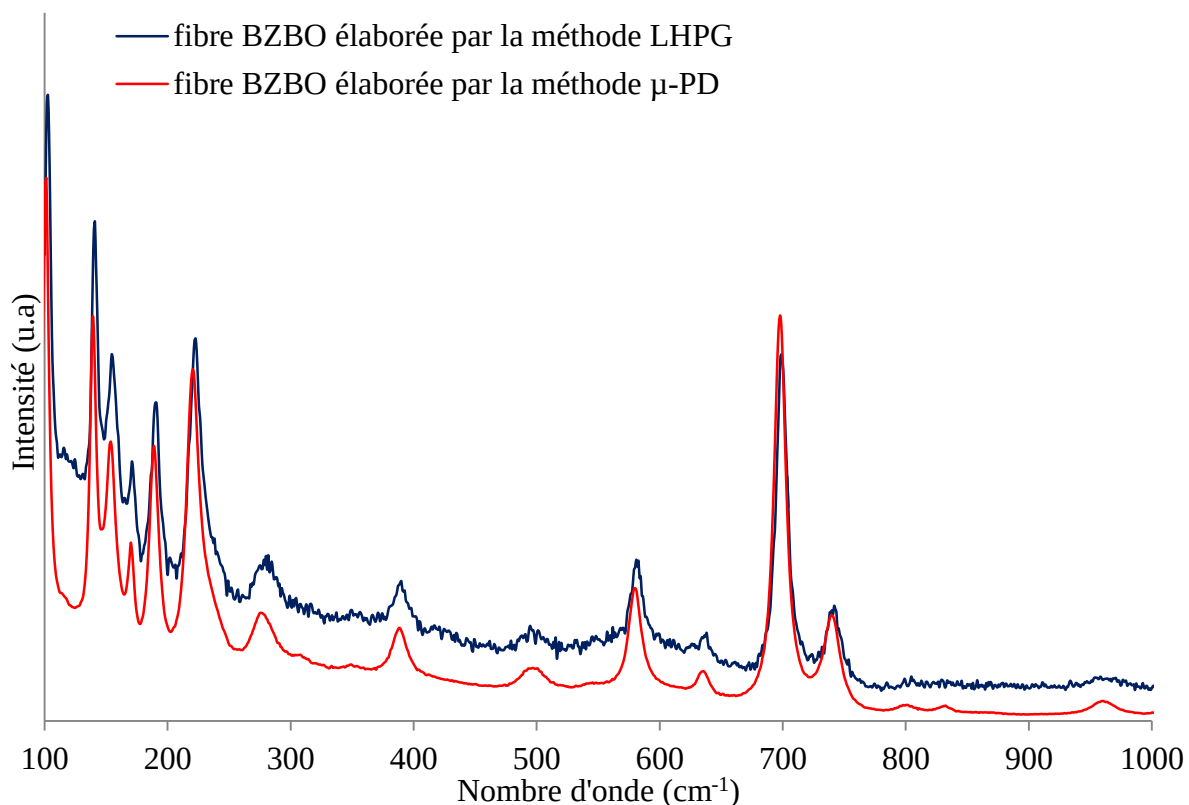


Figure III.29. Spectre Raman d'une fibre obtenue par LHPG avec une vitesse de 20 mm/h

Les images de microscopie optique de ces fibres (figure III.30) montrent la présence des bulles d'air tout au long de la fibre. Apparemment, la qualité macroscopique des fibres obtenues par cette méthode est moins bonne que celles des fibres élaborées par la technique μ -PD.

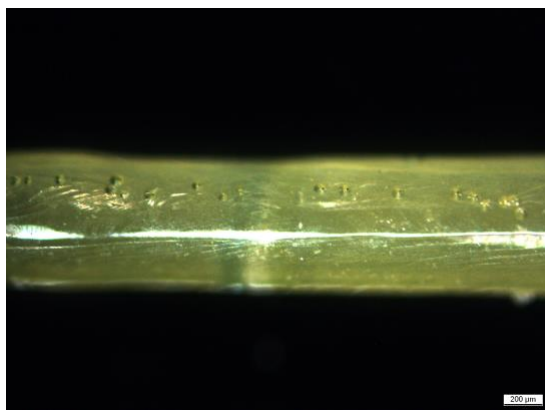


Figure III.30. Image de microscopie optique de la fibre de BZBO tirée par LHPG à une vitesse de 20 mm/h

2/ Croissance des fibres par la technique μ -PD utilisant un creuset en or

Avec une vitesse de tirage de 12 mm/h, la croissance par la technique μ -PD a été amorcée sous air, avec un fil de platine et en utilisant un creuset en or muni d'un capillaire d'une longueur d'environ 2 mm et d'un diamètre interne d'environ 1 mm préparé manuellement à partir d'une feuille d'or. La fibre obtenue d'une longueur de 3,5 mm et d'un diamètre entre 700 μ m et 900 μ m est colorée en jaune et assez transparente (figure III.31).

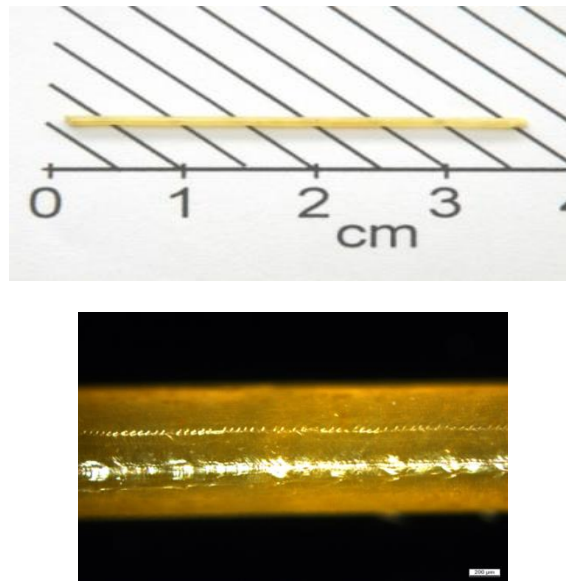


Figure III.31. Fibre de BZBO élaborée par la technique μ -PD en utilisant un creuset en or

3/ Caractérisation microstructurale

La microstructure du cœur des fibres de BZBO obtenues par LHPG et par μ -PD en utilisant un creuset en or a été examinée par microscopie électronique. La figure III.32 montre les résultats de ces observations. On constate la persistance des zones claires et sombres observées précédemment sur les fibres obtenues par la méthode μ -PD à partir de la poudre BZBO avec un creuset en platine. Les mesures de microsonde EDS confirment logiquement la concentration plus élevée en bismuth et moins élevée en bore des zones claires par rapport aux zones sombres.

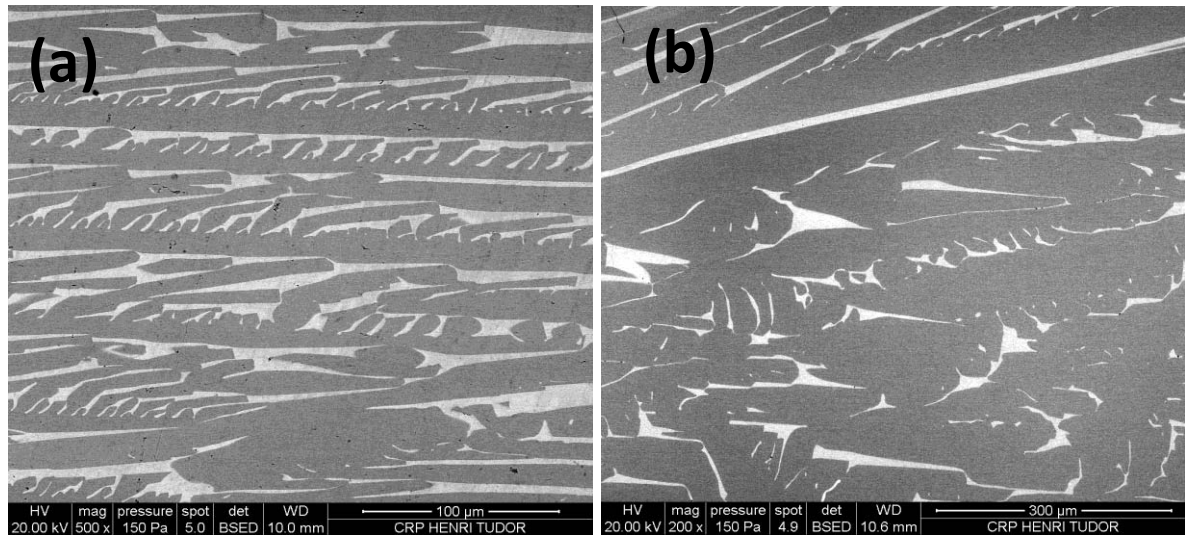


Figure III.32. Microstructure du cœur des fibres de BZBO obtenues par LHPG (a) et par μ -PD en utilisant un creuset en or (b), observée par microscopie électronique

III.4.2. Vérification de l'hypothèse 2 : cristallisation de type péritectique

Pour valider l'hypothèse 2, deux expériences ont été réalisées :

- croissance des fibres par la technique μ -PD avec un gradient thermique faible
- croissances des fibres par la technique μ -PD avec la plus faible vitesse possible

1/ Croissance de fibres par la technique μ -PD avec un gradient thermique axial faible

La croissance a été effectuée avec une vitesse de 4,2 mm/heure et un faible gradient thermique axial. La fibre BZBO obtenue est de couleur grise (figure III.33). La composition de la fibre a été vérifiée par spectroscopie Raman (figure III.34). Le spectre Raman obtenu montre que la fibre obtenue est une fibre de BZBO. Les images MEB du cœur de la fibre montrent la présence d'une seule phase (figure III.35).

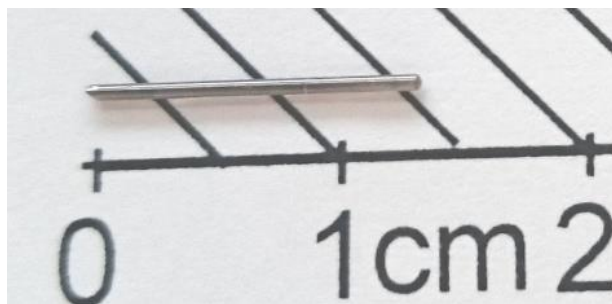


Figure III.33. Fibre de BZBO élaborée par μ -PD avec un faible gradient thermique

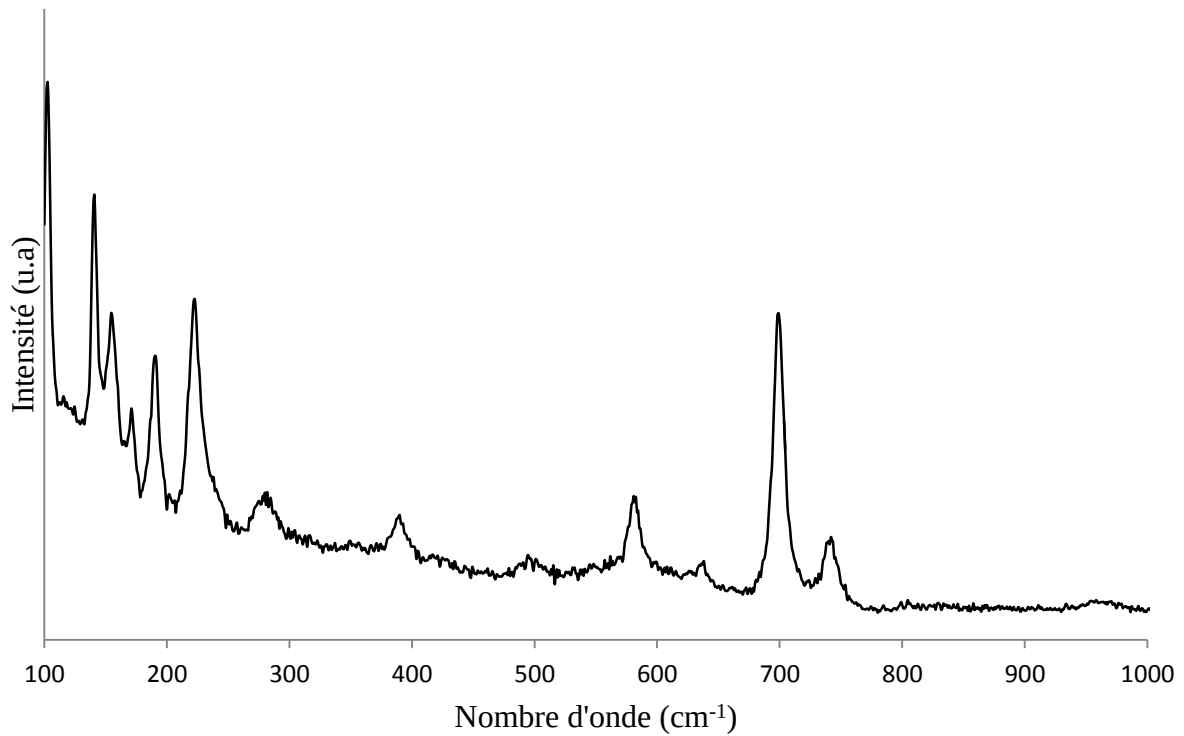


Figure III.34. Spectre Raman d'une fibre obtenue avec un faible gradient et une vitesse de 4,2 mm/h

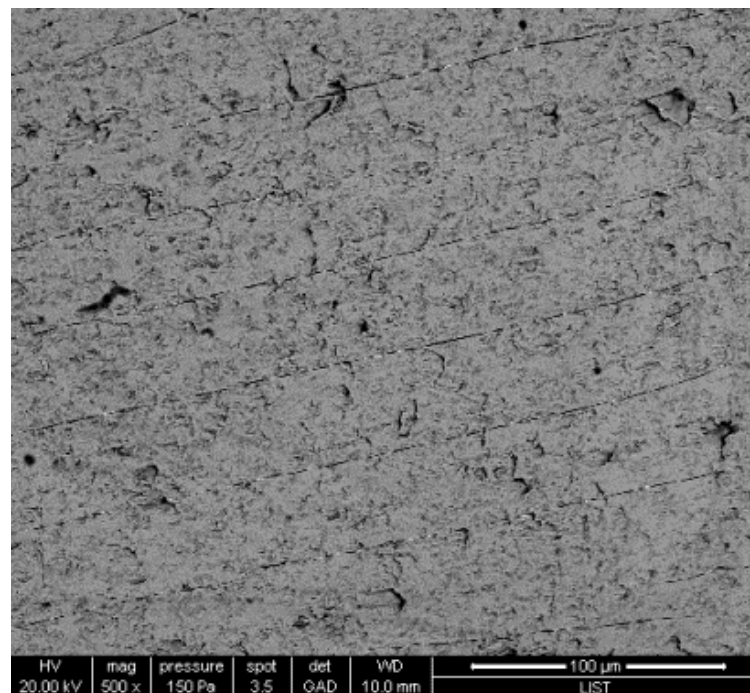


Figure III.35. Microstructure du cœur de la fibre de BZBO obtenue par μ -PD avec un faible gradient thermique.

2/ Croissances de fibres μ -PD avec la plus faible vitesse possible

Pour compléter l'étude des hypothèses proposées, la croissance des fibres a été initiée dans les mêmes conditions que précédemment (germe : fil de platine, creuset en platine) mais avec un gradient thermique élevé et une vitesse de tirage de 1,2 mm/heure. Cette vitesse est la plus faible vitesse qu'il est possible d'obtenir avec notre appareillage dans son réglage initial. La fibre obtenue était de couleur jaune. L'observation du cœur de la fibre par microscopie électronique (figure III.36), montre l'existence de zones claires dispersées dans une matrice sombre tout au long de la fibre. Par comparaison avec les images observées précédemment pour les fibres tirées à des vitesses plus élevées, on remarque que la densité des zones claires est plus faible.

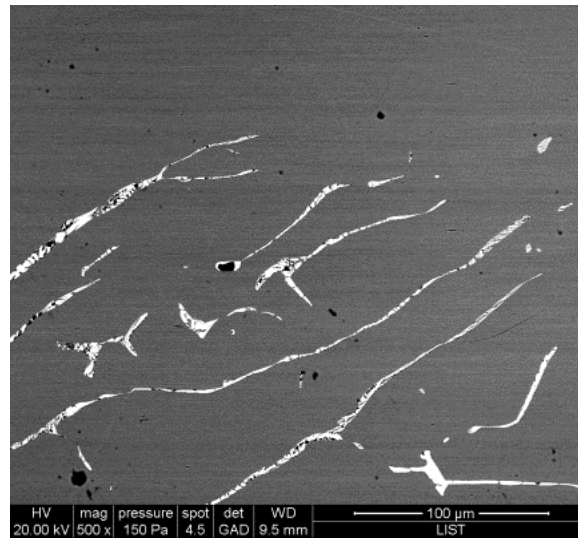


Figure III.36. Microstructure du cœur de la fibre de BZBO obtenue par μ -PD avec une vitesse de 1,2 mm/h

Après avoir validé l'hypothèse sur la présence d'une cristallisation de type péritectique, et dans l'objectif d'obtenir des fibres transparentes et incolores par la technique μ -PD, nous avons diminué la vitesse de tirage limite jusqu'à 0,15 mm/h par changement des paramètres du logiciel de contrôle du banc de tirage. Ainsi, le tirage était initié sous les mêmes conditions que précédemment mais avec une vitesse de 0,15 mm/h. Une petite fibre transparente et non colorée mais présentant des fractures a été élaborée en utilisant l'évolution de l'appareillage de croissance décrite au chapitre 2 (chauffage résistif du creuset assisté par le laser CO_2). La figure III.37 montre la fibre obtenue. Le spectre Raman obtenu confirme que la fibre élaborée est une fibre de BZBO (figure III.38). C'est donc surtout l'utilisation d'une très faible vitesse de tirage qui a permis d'arriver à ce résultat. Il est difficile d'évaluer l'influence du laser sur le

comportement du liquide, dans la mesure où sa puissance limitée ne permet pas encore de jouer suffisamment sur le rapport chauffage laser/chauffage résistif.



Figure III.37. Fibre de BZBO élaborée par μ -PD avec une vitesse de 0,15 mm/h

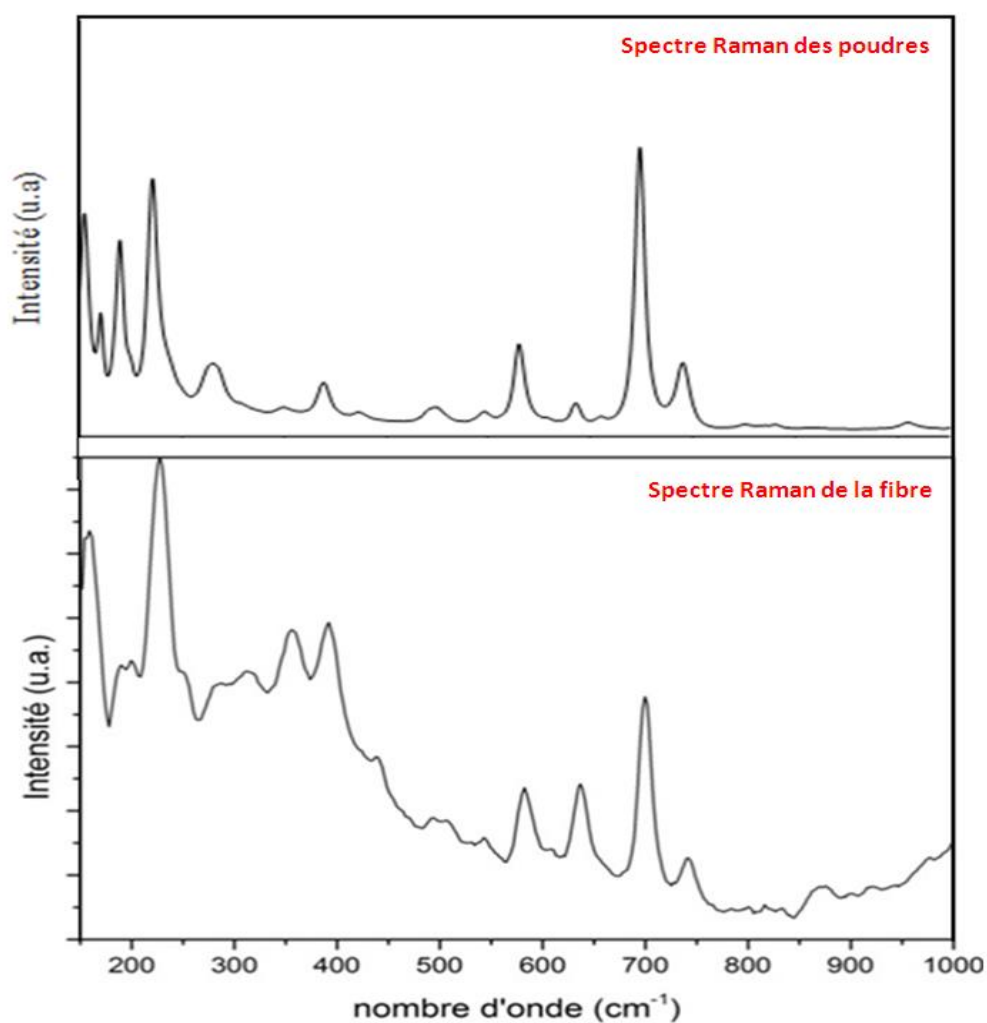


Figure III.38. Spectre Raman d'une fibre obtenue avec un faible gradient et une vitesse de 0,15 mm/h

III.5. Conclusion

Dans ce travail sur le BZBO, nous avons tout d'abord préparé et caractérisé des poudres de borate de zinc et de bismuth. L'analyse thermique différentielle de ces poudres a montré la présence de transitions de phases avec l'existence de deux pics endothermiques, précédant la fusion, à 582°C et 634°C. Ensuite, des fibres de BZBO ont été obtenues par la technique de la micro-goutte pendante (μ -PD). Les fibres sont homogènes en composition et de couleur jaune. L'analyse thermique différentielle et la diffraction des rayons X en température de fibres broyées ont validé la présence de transitions de phases à différentes températures. La microstructure du cœur des fibres obtenues, observée par microscopie optique et par microscopie électronique à balayage a montré la présence de plusieurs zones de compositions différentes. Des zones claires sont en effet dispersées dans une matrice plus sombre. Elles sont plus riches en bismuth et moins riches en bore et oxygène

Suite à l'analyse élémentaire des fibres de BZBO broyées, qui a montré un déficit en bore et en oxygène, des fibres ont été élaborées à partir d'un mélange BZBO+15%B₂O₃. Une relation a été observée entre la vitesse de tirage et l'aspect de celles-ci (transparence et couleur). En diminuant la vitesse de tirage, les fibres sont peu transparentes et peu colorées alors qu'en augmentant la vitesse de tirage, elles tendent à devenir opaques et incolores. La caractérisation de la microstructure de ces fibres par microscopie électronique et par microsonde EDS montre la présence de phases sombres plus riches en bore et en oxygène que la matrice claire dans laquelle elles sont dispersées.

Pour résoudre le problème de la coloration et de la présence de plusieurs phases, deux hypothèses ont été formulées : (1) présence d'une réaction entre le liquide de BZBO et le creuset en platine, (2) cristallisation de type péritectique. Les expériences de tirage par LHPG (sans creuset) et par μ -PD avec un creuset en or ont confirmé que le platine n'influence pas la cristallisation. Par contre, les résultats de croissance obtenus avec une faible vitesse de tirage ou un faible gradient thermique axial semblent aller dans le sens d'une cristallisation de type péritectique, due à l'écart de composition observé par rapport à la stœchiométrie, conduisant à un déplacement du point représentatif des mélanges de départ dans le système ternaire B₂O₃-ZnO-Bi₂O₃. L'étude de la coupe isopléthique B₂O₃-Bi₂ZnB₂O₇ permettrait de confirmer valablement cette hypothèse. Les conditions de tirage doivent maintenant être optimisées afin d'obtenir des fibres incolores, sans défauts et de bonne qualité optique qui seront alors

étudiées en vue des applications optiques. Le tableau III.7 résume les résultats des différents essais de croissance des fibres de BZBO.

Tableau III.7. Résultats des différents essais de croissance des fibres de BZBO

Matériaux	Méthode	Conditions	Résultats
$\text{Bi}_2\text{ZnB}_2\text{O}_7$	μ -PD	Creuset: Pt V=4,2-12mm/h Ah : +++	- Couleur jaune - 2 phases
$\text{Bi}_2\text{ZnB}_2\text{O}_7 + 15\%\text{B}_2\text{O}_3$	μ -PD	Creuset: Pt V=4,2-12mm/h Ah : +++	- Couleur jaune pâle - 2 phases
$\text{Bi}_2\text{ZnB}_2\text{O}_7$	μ -PD	Creuset :Or	- Couleur jaune - 2 phases
$\text{Bi}_2\text{ZnB}_2\text{O}_7$	LHPG	Sans creuset	- Couleur jaune - 2 phases
$\text{Bi}_2\text{ZnB}_2\text{O}_7$	μ -PD	Faible gradient thermique (Ah : +)	- Couleur foncé - 1 phase
$\text{Bi}_2\text{ZnB}_2\text{O}_7$	μ -PD	V=1,2mm/h	- Couleur jaune - 2 phases
$\text{Bi}_2\text{ZnB}_2\text{O}_7$	μ -PD	V=0,15mm/h	- Incolore

Références

- ¹ P. Becker, R.Z. Froehlich, *Naturforsch. B* 2004, 59, 256.
- ² S. Filatov, Y. Shepelev, R. Bubnova, N. Sennova, A.V. Egorysheva, Y.F. Kargin, *J. Solid State Chem.* 2004, 177, 515.
- ³ A.V. Egorysheva, A. S. Kanishcheva, Y. F Kargin, Y.E Gorbunova, Y.N Mikhailov, *Zh. Neorg. Khim.* 2002, 47, 1961.
- ⁴ M. Muehlberg, M. Burianek, H. Edongue, Ch. Poetsch, *J. Cryst. Growth* 2002, 240, 237-239.
- ⁵ (a) P. Becker, J. Liebertz, L. Bohaty, *J. Cryst. Growth* 1999, 203, 149. (b) P. Becker, L. Bohaty, *Cryst. Res. Technol.* 2001, 36, 1175.
- ⁶ A. A. Kaminskii, P. Becker, L. Bohaty, K. Ueda, K. Takaichi, J. Hanuza, M. Maczka, H.J. Eichler, G. M. A. Gad, *Opt. Commun.* 2002, 206, 179.
- ⁷ (a) H. Hellwig, J. Liebertz, L. Bohaty, *Solid State Commun.* 1999, 109, 249. (b) H. Hellwig, J. Liebertz, L. Bohaty, *J. Appl. Phys.* 2000, 88, 240.
- ⁸ Z. Lin, Z. Wang, C. Chen, Lee, M.-H. *J. Appl. Phys.* 2001, 90, 5585.
- ⁹ N. Kozhaya, Thèse de Doctorat, Université de METZ, Saint-Avold, France, 2011
- ¹⁰ F.Li, S.Pan, X.Hou, Z. Zhou, *J. Cryst. Growth.* 312 (2010) 2383-2385
- ¹¹ Z. Li, Z. De-Ming, W. Di, Z. Qing-Li, S. Dun-Lu, Y. Shao-Tang, *Acta Phys. Sin.* 62(2013) 237802
- ¹² Z. Li, Z. De-Ming, W. Di, Z. Qing-Li, S. Dun-Lu, Y. Shao-Tang, *Chin. Phys. B*, 24 (2015) 017801
- ¹³ P. Becker, J. Liebertz, L. Bohaty, *J. Cryst. Growth* 203 (1999) 149

Chapitre 4 : Borate de lanthane et de germanium(LBGO)

Dans le but développer un nouveau matériau à base de borate sous forme de fibres, nous avons étudié l'élaboration du borate de lanthane et de germanium (LBGO). Comme indiqué au chapitre 1, ce matériau présente un large effet optique non-linéaire, une large zone de transparence (de 0,19 jusqu'à 4,5 μm)^{1,2} et un seuil de dommage optique relativement élevé³.

Dans ce chapitre, nous présentons dans un premier temps les différents essais de croissance de LBGO réalisés par la technique μ -PD à partir de poudre de LBGO ainsi que les difficultés rencontrées lors du tirage. Cette croissance s'étant avérée infructueuse, nous avons été amenés à rechercher un flux adapté. L'étude de trois types de flux est présentée : des flux à base de fluorure (LBGO-LiF ; LBGO-NaF ; LBGO-CaF₂), un flux à base de métaborate de lithium (LBGO-LiBO₂) et un flux à base d'oxyde de lanthane (LBGO-La₂O₃).

IV.1. Croissance des fibres cristallines de LBGO

Aucune publication ne fait mention de la croissance de fibres cristallines de LBGO. De plus, les travaux concernant la croissance de cristaux massifs de LBGO ont signalé des difficultés lors du tirage, liées à la viscosité élevée de ce matériau².

VI.1.a. Caractérisation des poudres

Après réaction à l'état solide des différents composés de départ (La₂O₃, H₃BO₃, GeO₂) (voir chapitre 2), les poudres obtenues ont été caractérisées par DRX et par analyse thermique différentielle afin d'identifier la phase obtenue, de vérifier sa pureté, mais aussi d'étudier son comportement thermique.

1/ Diffraction des rayons X

Plusieurs publications ont rapporté la structure cristallographique de LBGO⁴ et nous ont permis de calculer le spectre théorique de diffraction de rayons X (figure IV.1).

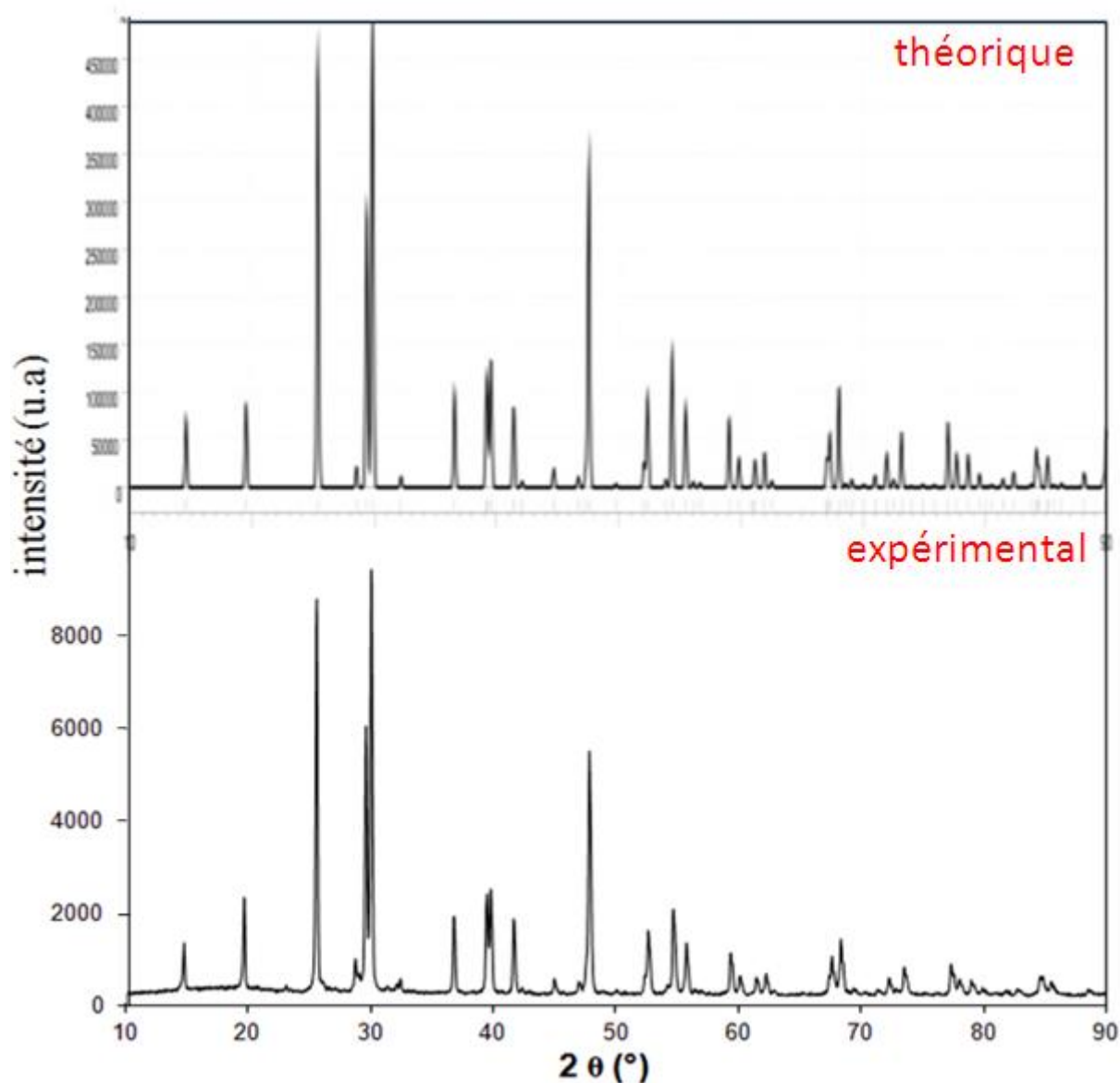


Figure IV.1. Diffractogrammes de rayons X sur poudre de LBGO : théorique (en haut) et expérimental (en bas)

La comparaison du diffractogramme de la poudre obtenu expérimentalement avec le diffractogramme théorique indique que la phase obtenue correspond bien celle du borate de lanthane et de germanium. L'absence de pics supplémentaires traduit, à priori, la pureté du produit obtenu.

2/ Analyse thermique différentielle (ATD)

La poudre LBGO a été étudiée par ATD. Pour réaliser cette analyse, nous avons utilisé un cycle composé d'une montée en température jusqu'à 1350°C et d'une descente à la température ambiante à une vitesse de 5°C/min. La courbe obtenue (figure IV.2) montre un pic endothermique à 1205°C correspondant au point de fusion ($T_f=1150-1200^\circ\text{C}$) rapporté dans la littérature^{5,6}. La présence d'un seul pic exothermique à 1171°C au refroidissement confirme bien le caractère congruent de la fusion de LBGO.

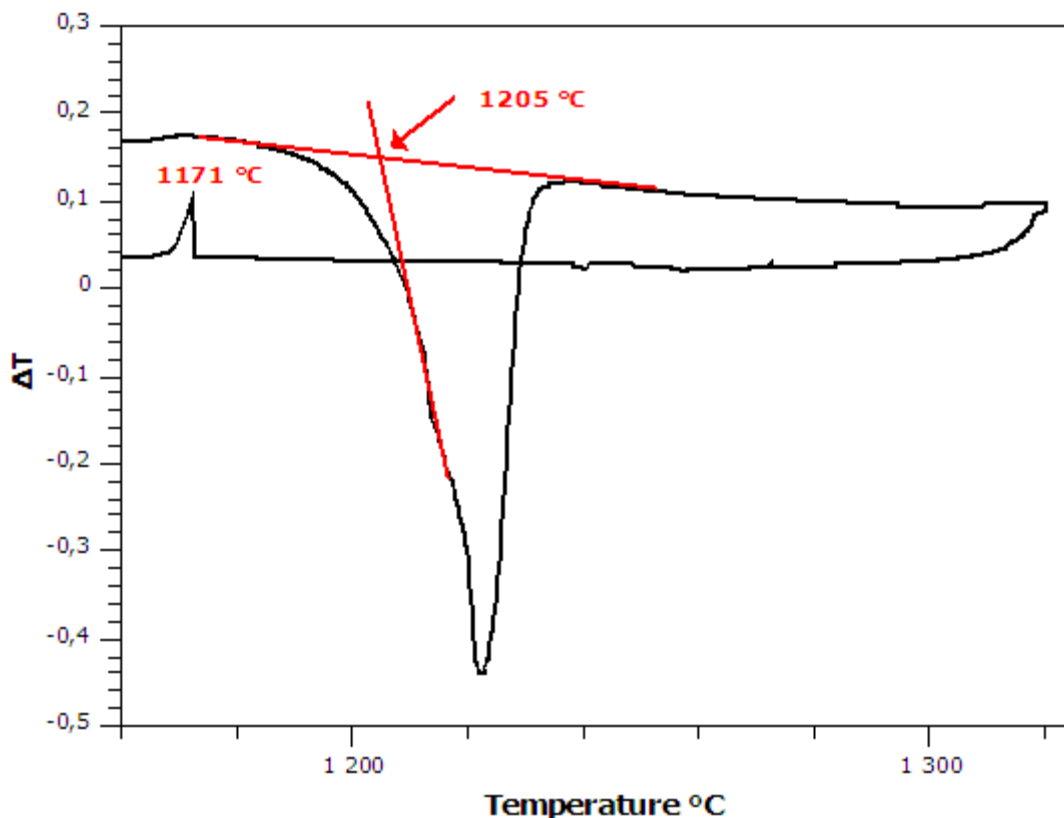


Figure IV.2. Analyse thermique différentielle de LBGO avec une vitesse de chauffage et de refroidissement de 5°C/min

IV.1.b Croissance de fibres cristallines de LBGO

La croissance directe des fibres cristallines de LBGO à partir du liquide par la technique micro-pulling down s'est avérée très difficile à cause de la viscosité très élevée du liquide, rendant son écoulement dans le capillaire ($d_{\text{capillaire}}=1,2 \text{ mm}$) impossible. Dans certains cas, le germe s'est détaché du liquide et dans d'autre cas, le creuset s'est complètement déformé sous la force du liquide entraîné par le germe (figure IV.3). Suite à plusieurs essais de tirage, une petite fibre blanche et opaque a pu être obtenue utilisant un

germe en fil de Pt, un creuset en Pt mené d'un capillaire de diamètre 1,2 mm et avec une vitesse de 4,2 mm/h (figure IV.4).



Figure IV.3. Creuset déformé lors du tirage

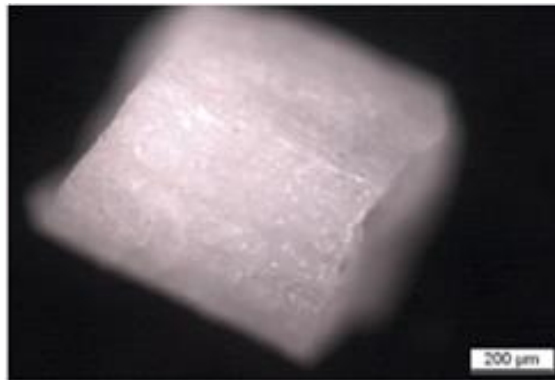


Figure IV.4. Fibre cristalline de LBGO

Ainsi, pour obtenir des fibres cristallines de LBGO de taille exploitable et de bonne qualité cristalline, il est nécessaire de trouver un flux afin de réduire la viscosité du liquide. Dans ce but, nous avons envisagé l'étude de trois types de flux : des flux à base de fluorure LBGO- LiF ; LBGO-NaF ; LBGO-CaF₂), un flux à base de métaborate de lithium : LBGO-LiBO₂ et un flux à base d'oxyde de lanthane : LBGO-La₂O₃.

IV. 2. Tirage à partir de flux à base de fluorure

Les borates à l'état liquide ont une forte viscosité. Les flux à base de fluorure ont été souvent utilisés pour réduire la viscosité de ce type de matériaux. En effet les ions fluorures peuvent casser les liaisons O-B-O et diminuer ainsi la rigidité du système⁷.

IV.2.a. Flux LBGO-LiF

Dans la bibliographie, on relève plusieurs publications sur la croissance de cristaux à base de borates, tels que $\text{Ca}_5(\text{BO}_3)_3\text{F}^8$, $\text{K}_2\text{Al}_2\text{B}_2\text{O}_3^9$, $\text{BaAlBO}_3\text{F}_2^{10}$, à partir du flux LiF. Afin de vérifier si LiF est un flux convenable et d'optimiser sa composition, nous avons entrepris l'étude du diagramme de phases LBGO-LiF.

1/ Diagramme de phases

L'étude du diagramme de phases binaire LBGO-LiF a été réalisée par diffraction des rayons X et analyse thermique différentielle sur des mélanges LBGO-x%LiF (avec $10 < x < 80\%$ molaire) soumis, au préalable, à un traitement thermique à 500°C pendant 72 heures.

Diffraction des rayons X

La figure IV.5 montre les diffractogrammes de rayons X obtenus pour LBGO, LiF et pour cinq mélanges différents LBGO-LiF.

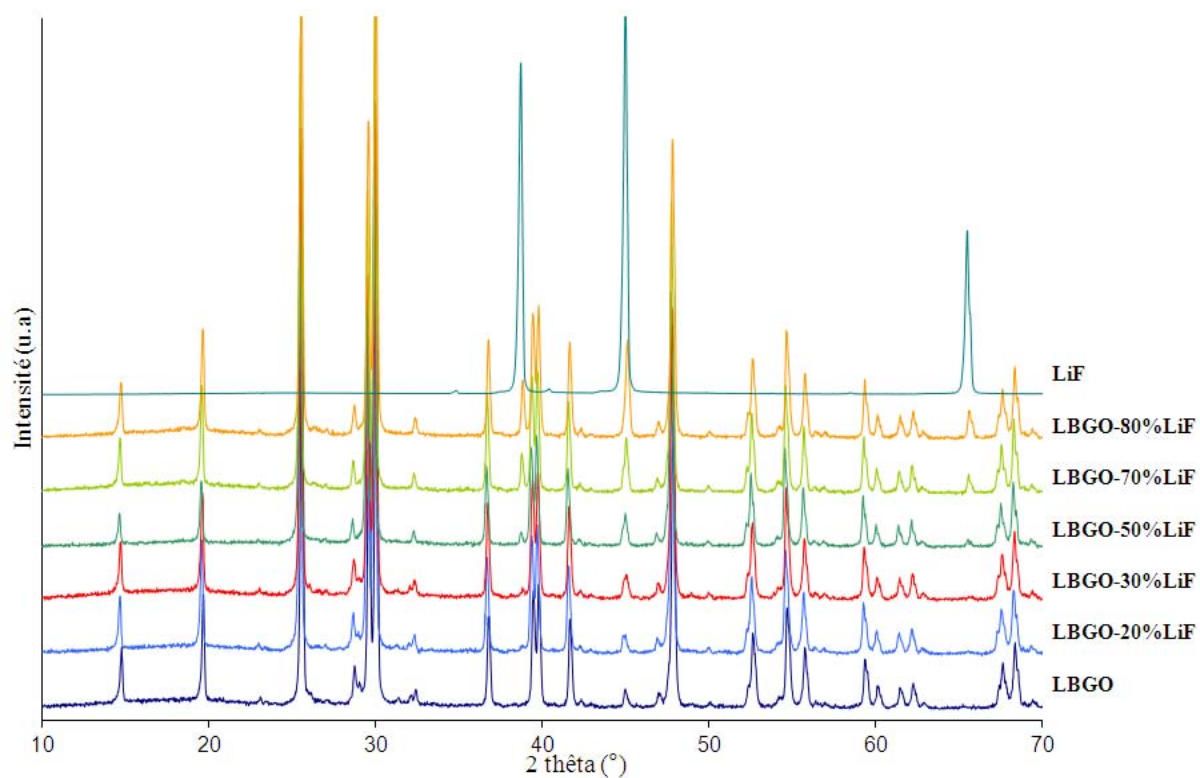


Figure IV.5. Diffractogrammes de rayons X des poudres de LBGO ; LBGO-LiF et LiF

Les diffractogrammes des mélanges LBGO-LiF ne présentent que les pics correspondant à LBGO et LiF et aucun pic supplémentaire. Pour les mélanges LBGO-20%LiF et LBGO-30%LiF, les diffractogrammes montrent de façon très peu marquée la présence de LiF. Ceci peut être justifié par la quantité de LiF présente trop faible pour être détectée de manière évidente. Ainsi, apparemment, aucune phase supplémentaire ne se forme.

Analyse thermique différentielle (ATD)

L'analyse thermique différentielle du mélange LBGO-20%LiF (figure IV.6) montre la présence de deux pics endothermiques, le deuxième pic correspondant à la fusion du mélange.

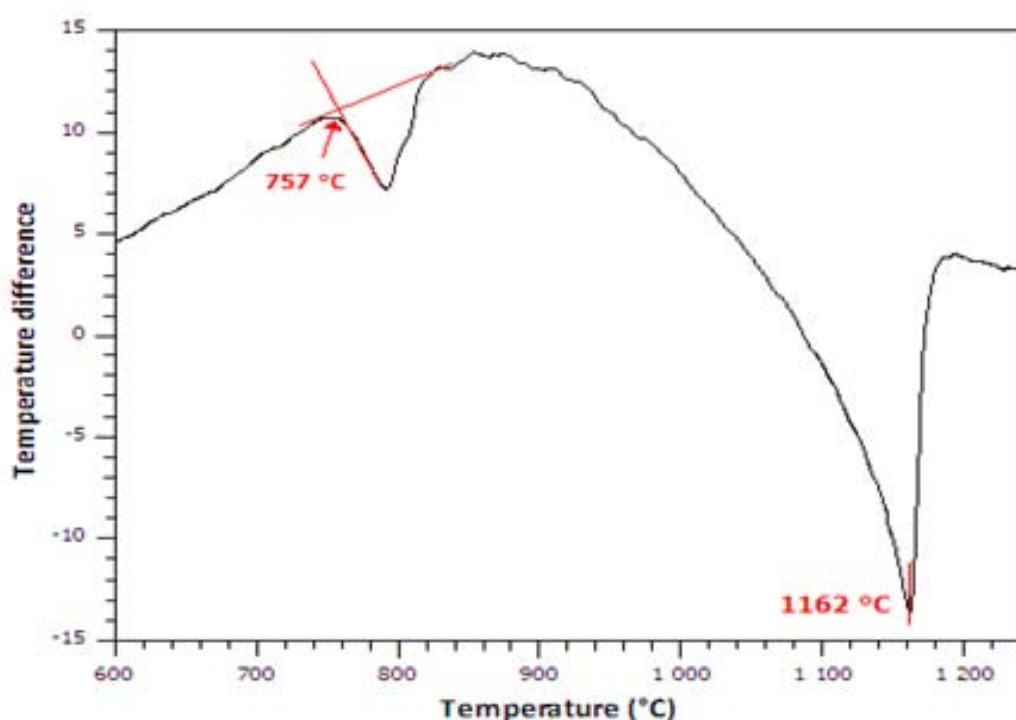


Figure IV.6. Analyse thermique différentielle au chauffage du mélange LBGO-20%LiF (vitesse de chauffage = 5°C/min)

Les différents mélanges LBGO-xLiF ont le même comportement et les résultats sont résumés dans le tableau IV.1. Le premier pic se manifeste autour de 760°C pour tous les mélanges et apparaît donc comme un palier. Par contre, la température au deuxième pic, correspondant à la fusion, diminue de 1190°C jusqu'à 805°C en augmentant le pourcentage de 10% jusqu'à 50% de LiF, puis elle augmente jusqu'à 816°C pour un mélange avec 80% de LiF.

Tableau IV.1. Résultats des ATD des mélanges LBGO-%LiF

LiF (%mole)	Pic (°C)	T _{fusion} (°C)
0	-	1206
10	758	1190
20	757	1162
30	762	1125
40	764	1061
50	755	805
60	754	810
70	765	811
80	777	816
100	-	845 ¹¹

A partir des résultats de DRX et d'ATD, nous avons pu tracer l'allure du diagramme binaire LBGO-LiF présenté dans la figure IV.7 : le premier accident thermique à 760°C correspond à une réaction eutectique alors que le deuxième correspond aux liquidus de LBGO et LiF.

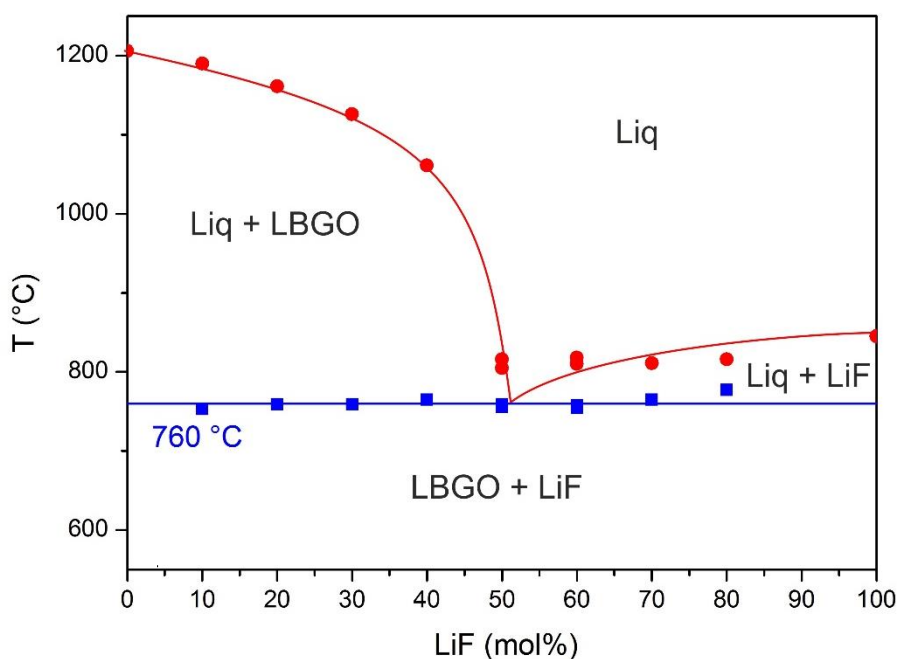


Figure IV.7. Diagramme binaire LBGO-LiF

Ce diagramme montre une large zone de cristallisation primaire de LBGO, la température favorable de croissance du cristal LBGO à partir du flux LiF étant comprise entre 760°C et 1200°C.

2/ Croissance des fibres cristallines de LBGO à partir de LiF

Plusieurs essais de croissance à partir des mélanges LBGO-LiF ont été effectués. A partir des mélanges LBGO-30%LiF et LBGO-50%LiF, la croissance n'a pas pu se faire car la viscosité du liquide était encore trop élevée, combinée à une évaporation de LiF importante lors du tirage. Afin d'étudier le taux de LiF évaporé, un essai de croissance à partir du mélange LBGO-80%LiF a été réalisé. Avec une vitesse de tirage de 3 mm/h, une petite fibre blanche et opaque a été élaborée (figure IV.8). La volatilité très élevée de LiF couplée à la migration du liquide sur les pattes de fixation du creuset n'ont pas permis l'obtention d'une fibre plus longue. Ce phénomène de migration est vraisemblablement dû à un effet de tension superficielle.

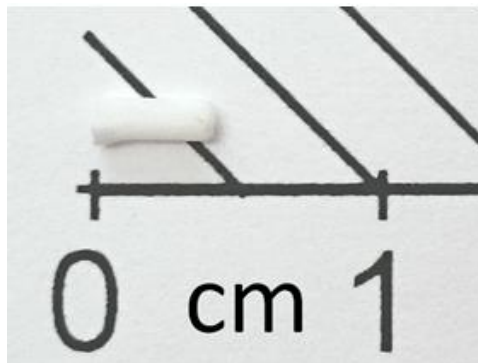


Figure IV.8. Fibre cristalline élaborée à partir du mélange LBGO-80%LiF

Afin d'identifier la nature de la fibre obtenue, elle a été analysée par spectroscopie Raman et comparée au spectre Raman de la poudre préparée et à celui présenté dans la bibliographie¹² (figure IV.9). Le spectre obtenu (figure IV.10) correspond à celui de LBGO avec la présence de deux groupes de bandes caractéristiques du cristal LBGO. Le premier groupe entre 100 et 470 cm^{-1} correspond aux vibrations de déformation angulaire et le deuxième groupe, entre 750 et 900 cm^{-1} , correspond aux vibrations d'élongation des liaisons B-O et Ge-O¹³. Ces résultats confirment la forte évaporation de LiF. En effet d'après le diagramme de phases LBGO-LiF obtenu, pour la composition LBGO-80%LiF, le composé cristallisé ne doit pas être LBGO. Ce dernier ne peut être obtenu que pour un pourcentage en LiF inférieur à celui du point eutectique soit environ 50%.

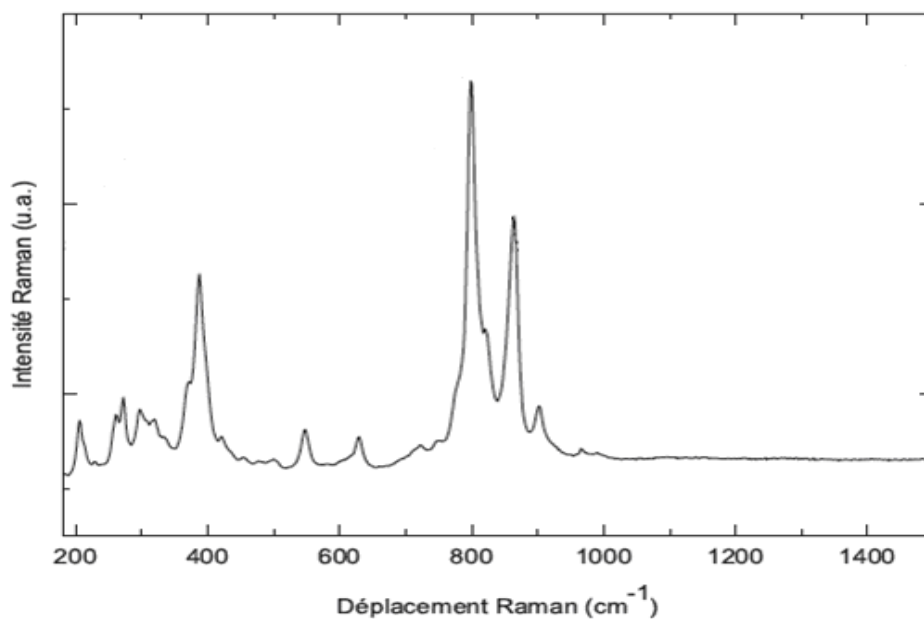


Figure IV.9. Spectre Raman du cristal LaBGeO_5 ¹²

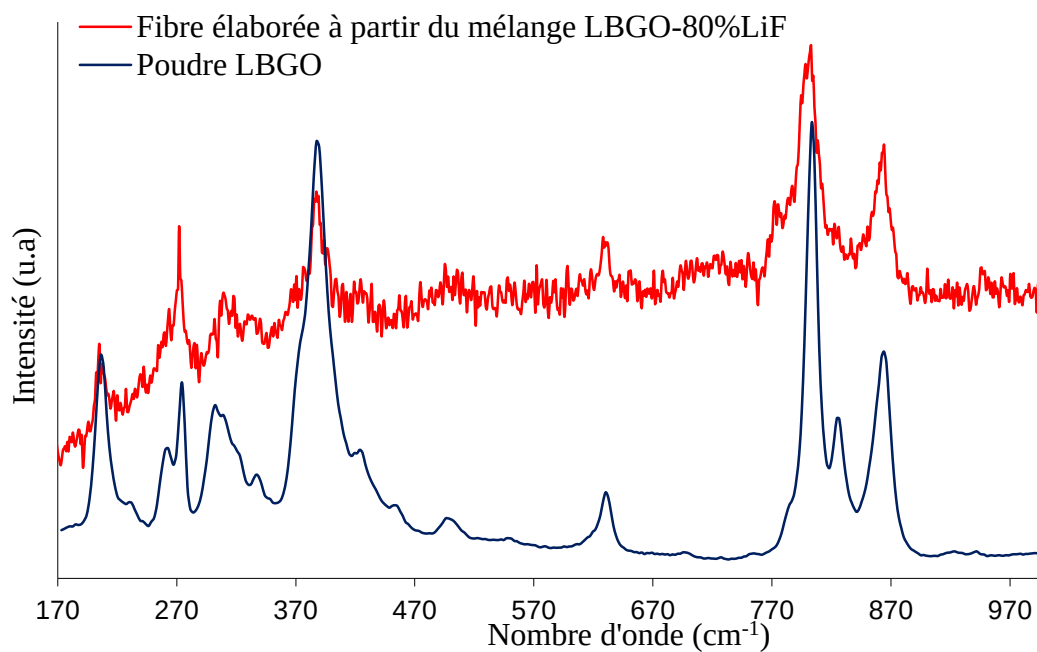


Figure IV.10. Spectres Raman de la fibre élaborée à partir du mélange LBGO-80%LiF et de la poudre de LBGO

Ainsi, on peut conclure que plus de 70% de la quantité initiale de LiF se sont évaporés essentiellement durant la période de réglage permettant d'atteindre l'état stationnaire conduisant à des fibres régulières et où la température est susceptible de varier rapidement.

Afin de pallier à ce problème, de l'oxyde de bore B_2O_3 , connu pour limiter l'évaporation de LiF^{14} , a été ajouté au mélange LBGO-LiF.

3/ Croissance à partir du mélange $LiF-B_2O_3$

Afin d'optimiser la composition du mélange $LiF-B_2O_3$, plusieurs tentatives de tirage ont été réalisées avec différentes proportions de LiF et de B_2O_3 . A partir du mélange LBGO-30% LiF -10% B_2O_3 , la croissance de la fibre n'a pas pu être réalisée, le liquide étant encore trop visqueux. Avec le mélange LBGO-40% LiF -10% B_2O_3 , le tirage a été difficile, mais a conduit à une petite fibre polycristalline de couleur blanche. Plusieurs fibres ont été ensuite élaborées à partir des mélanges LBGO-50% LiF -10% B_2O_3 et LBGO-50% LiF -7% B_2O_3 avec des vitesses comprises entre 12mm/h et 3mm/h. Les fibres obtenues de longueurs comprises entre 1 et 3 cm sont de couleurs blanches et opaques. La figure IV.11 montre les fibres élaborées à partir des différents mélanges LBGO-% LiF -% B_2O_3 .

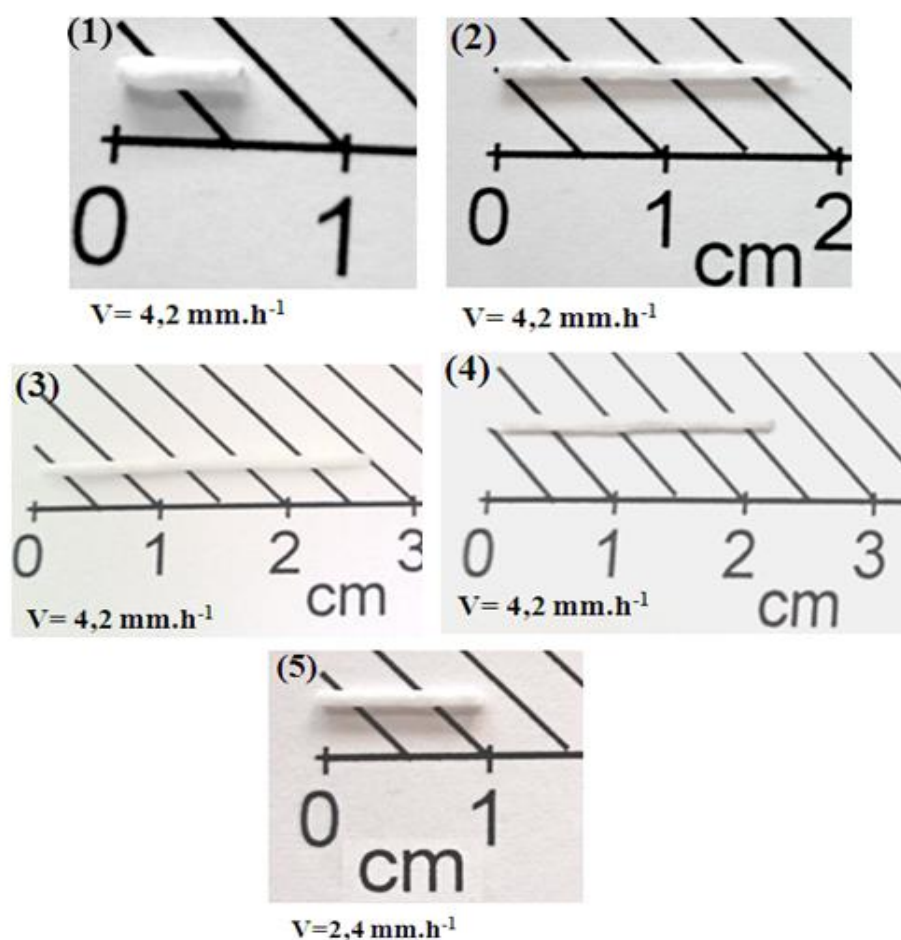


Figure IV.11. Fibres élaborées à partir des mélanges LBGO-40% LiF -10% B_2O_3 (1) ; LBGO-50% LiF -20% B_2O_3 (2); LBGO-50% LiF -10% B_2O_3 (3 et 5) et LBGO-50% LiF -7% B_2O_3 (4).

Miyazawa et coll.² ont obtenu des barreaux transparents et incolores de LBGO, par la méthode de Czochralski, sous oxygène à partir du poudre LBGO. En tenant compte de leur résultat, un essai de tirage a été effectué à partir du mélange LBGO-50%LiF-7%B₂O₃ sous un flux d'oxygène et avec une vitesse de tirage de 4,2mm.h⁻¹. Cependant, la fibre obtenue est aussi polycristalline de couleur blanche et opaque (figure IV.12).

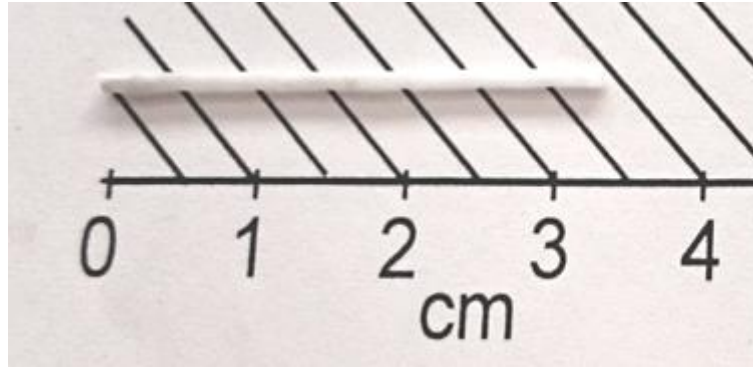


Figure IV.12. Fibre élaborée par la technique μ -PD sous un flux d'oxygène à partir du mélange LBGO-50%LiF-7%B₂O₃

4/ Spectroscopie Raman

L'analyse par spectroscopie Raman de la fibre élaborée à partir du mélange LBGO-50%LiF-10%B₂O₃ confirme qu'il s'agit bien de LBGO (figure IV.13).

Toutes les bandes caractéristiques du cristal LBGO sont présentes, mais nous pouvons noter la présence de bandes supplémentaires correspondant à une phase non encore identifiée. Ces résultats montrent que le flux LiF-B₂O₃ peut être un flux adapté à l'élaboration de fibres des LBGO mais il faut encore optimiser sa composition et les conditions de tirage.

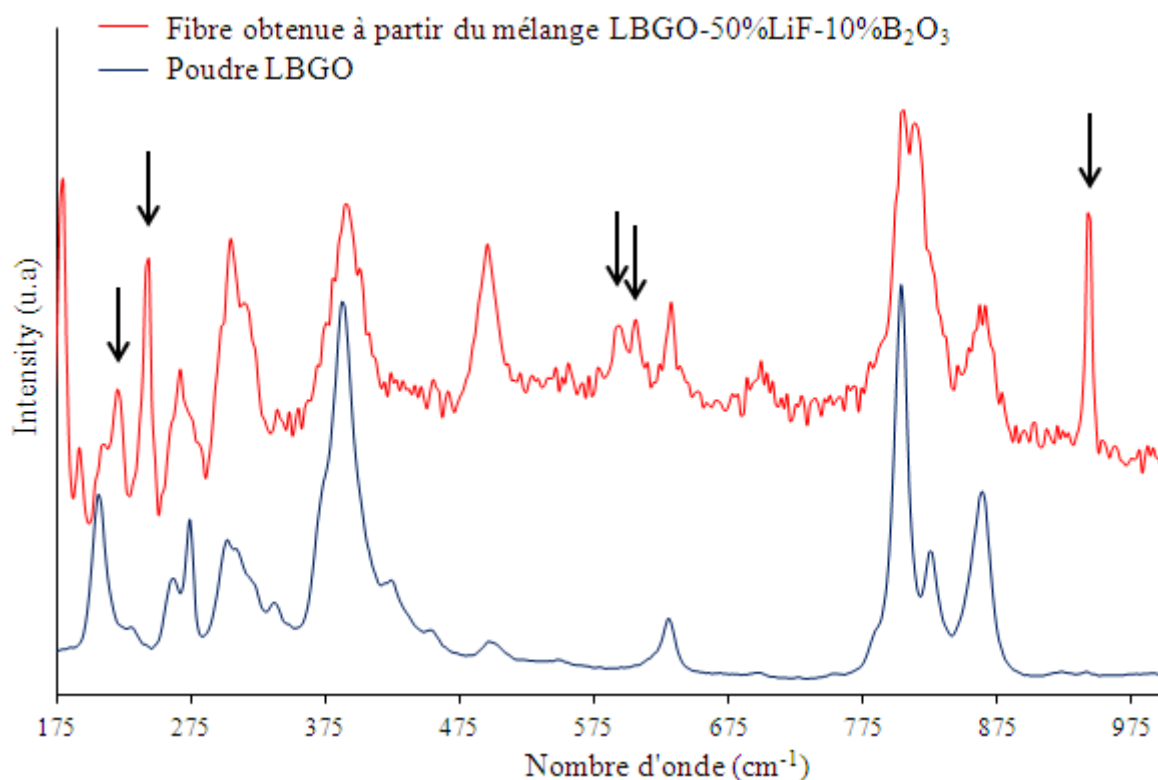


Figure IV.13. Spectres Raman de la fibre élaborée à partir du mélange LBGO-50%LiF-10%B₂O₃ et de la poudre LBGO synthétisée

5/ Caractérisation microstructurale

La microstructure des fibres de LBGO a été examinée par microscopie électronique à balayage, après inclusion des fibres dans une résine époxy et polissage à cœur. Pour toutes les fibres obtenues sous air, nous avons pu observer plusieurs zones plus ou moins sombres et orientées de manière aléatoire comme illustrées dans la figure IV.14(a) pour la fibre élaborée à partir du mélange LBGO-50%LiF-7%B₂O₃. Par contre avec ce même mélange, la fibre élaborée sous un flux d'oxygène montre que les différentes zones orientées parallèlement à l'axe de croissance de la fibre (figure IV.14(b)).

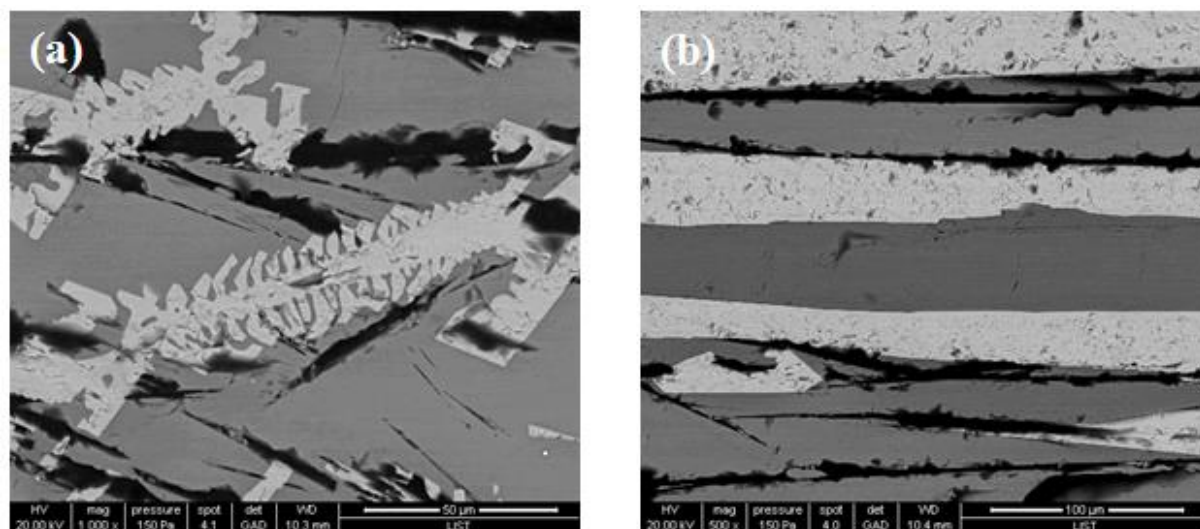


Figure IV.14. Microstructures des fibres élaborées sous air (a) et sous oxygène (b) à partir du mélange LBGO-50%LiF-7%B₂O₃ observées par microscopie électronique à balayage

Une analyse élémentaire des trois zones (noire, grise et claire) a été effectuée par microsonde EDS. Les zones très sombres (noires), correspondent à des manques de matière, les éléments composant le matériau LaBGeO₅ sont absents, seul du silicium est présent, probablement dû à la silice colloïdale utilisée lors du polissage. Ce déficit en matière a également été observé dans l'étude réalisée par Kozhaya et coll.⁸ sur la croissance de fibres de Ca₅(BO₃)₃F par la technique μ -PD : il est expliqué par la grande viscosité du liquide. Les résultats de l'analyse élémentaire des zones claires EDS1 et sombres EDS2 (figure IV.15) de la fibre élaborée sous air à partir du mélange LBGO-50%LiF-7%B₂O₃ sont rassemblés dans le tableau IV.2.

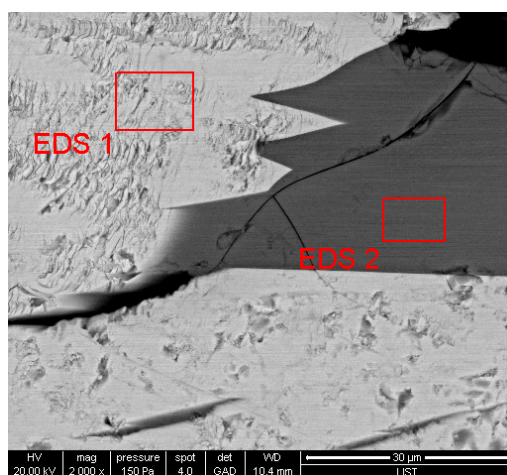


Figure IV.15. Zones claires et sombres analysées par EDX.

Tableau IV.2. Résultats de l'analyse élémentaire effectuée par EDX des zones EDS1 et EDS2 de la figure IV.15

Éléments	Structure stœchiométrique	Zone Claire (EDS1)	Zone sombre (EDS2)
	% atomique		
Bore	12,5	31,09	30,75
Oxygène	62,5	39,10	49,05
Lanthane	12,5	11,04	3,44
Germanium	12,5	7,77	11,26

On observe un écart de concentration entre les deux zones pour tous les éléments. Les zones claires sont plus riches en lanthane et bore et moins riche en germanium et en oxygène que les zones de couleur grise.

6/ Analyse Raman des zones claires et sombres

L'analyse par spectroscopie Raman des zones claires et grises (figure IV.16) montre qu'aucune de ces zones ne correspond à la phase LBGO. Ces résultats contredisent ceux obtenus précédemment où le spectre Raman de la fibre en surface montre la présence de la phase LBGO. Apparemment, la phase LBGO est localisée seulement à la surface de la fibre.

Le spectre des zones claires a été rapporté par Stone et ses collaborateurs¹⁵ dans leur étude sur la cristallisation de LBGO par irradiation laser de verres de LBGO. Selon ces auteurs, cette phase inconnue correspond à une phase plus riche en lanthane (augmentation de 15,8% de la quantité de La_2O_3) et plus pauvre en bore (diminution de 20% de la quantité de B_2O_3) que la phase LBGO. Cela confirme ainsi nos observations.

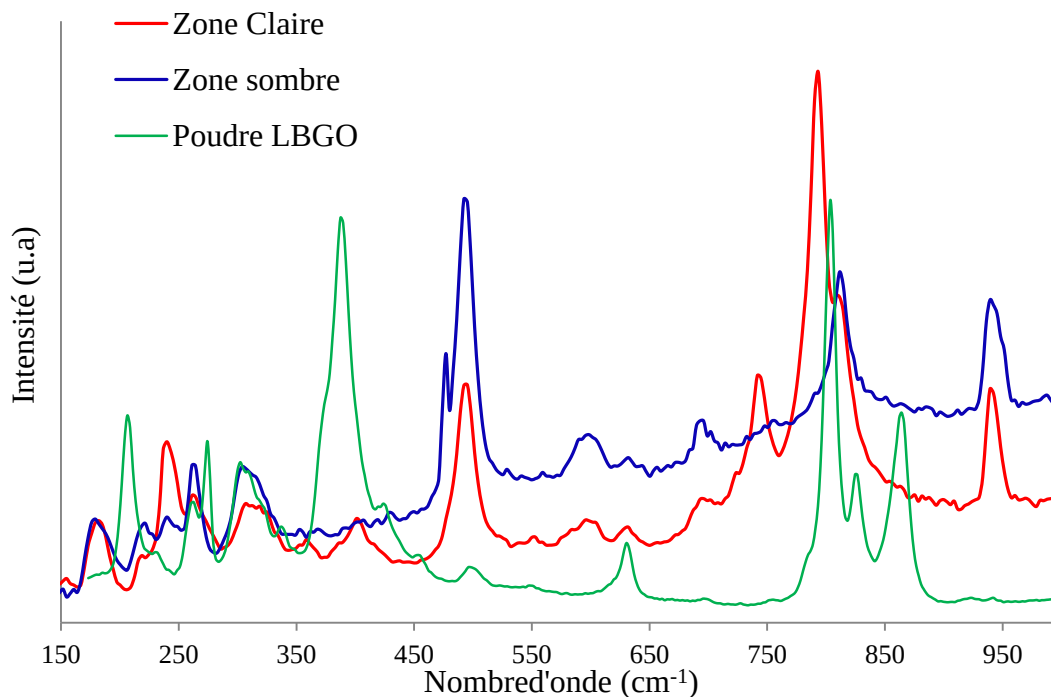


Figure IV.16. Spectres Raman des zones claires et sombres de la fibre élaborée sous air à partir du mélange LBGO-50%LiF-10%B₂O₃

Ainsi, la microstructure observée peut être interprétée en tenant compte de la viscosité du matériau fondu. En effet, dans un creuset standard de μ -PD chauffé par résistivité, le liquide contenu dans le creuset et au niveau du ménisque (interface de cristallisation) est fortement agité par la convection thermo-capillaire (effet Marangoni) alors que l'écoulement dans le capillaire est de type Poiseuille laminaire¹⁶ (figure IV.17). On peut supposer que dans nos expériences, la viscosité du liquide est encore trop élevée et perturbe fortement la convection thermo-capillaire responsable de l'homogénéité chimique dans la matière fondue, ce qui influe sur l'écoulement dans le capillaire et conduit à la cristallisation de différentes espèces à l'intérieur de la fibre. Pour résoudre ce problème, le flux doit être amélioré.

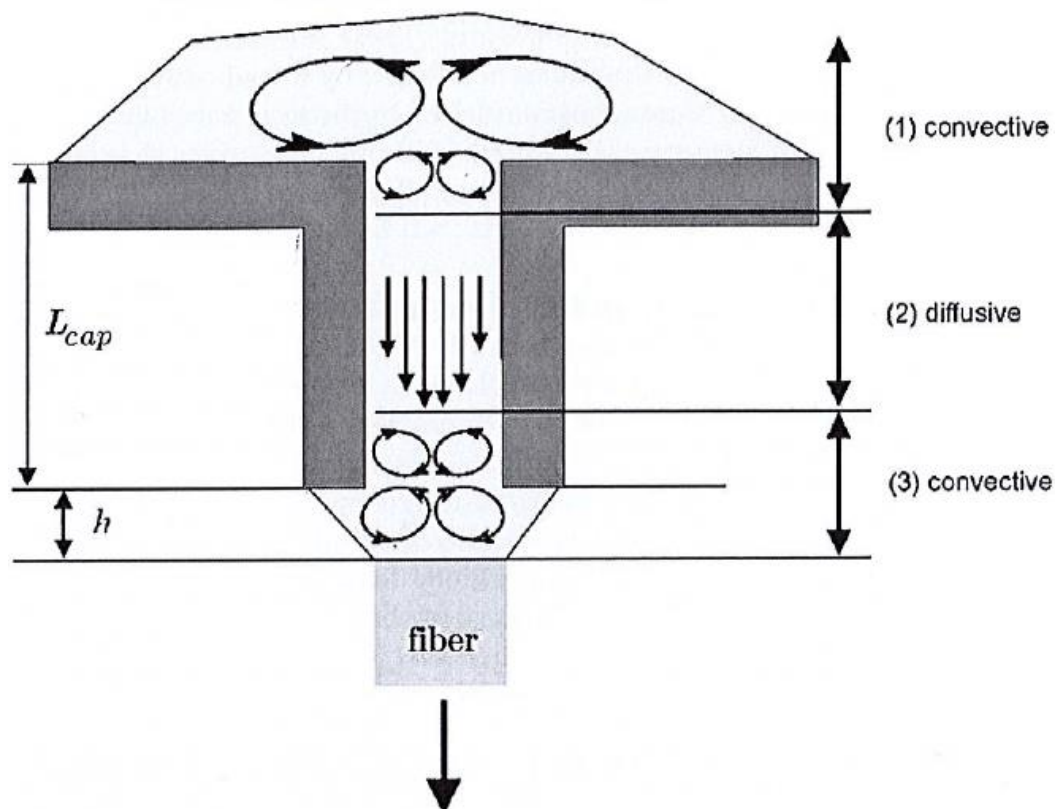


Figure IV.17. Différents types d'écoulement induits par la convection thermo capillaire dans un creuset standard de μ -PD¹⁶

7/ Analyse thermique différentielle

L'analyse thermique différentielle du mélange LBGO-50%LiF-7%B₂O₃ ayant subi un traitement thermique à 500°C pendant 72 heures (tableau IV.3) montre la présence de deux pics endothermiques à 745°C et à 767°C. Ces résultats semblent cohérents avec les résultats obtenus précédemment pour les mélanges LBGO-%LiF. Etant dans le système ternaire LBGO-LiF-B₂O₃, le premier pic correspondrait à l'intersection du domaine à trois phases issu du palier eutectique LBGO-LiF avec le plan de la coupe isopléthique à laquelle appartient le mélange considéré alors que le deuxième pic correspondrait à la fusion du mélange.

Tableau IV.3. Résultats de l'analyse thermique de la poudre LBGO-50%LiF-7%B₂O₃

Echantillon	Pic (°C)	Pic (°C)
LBGO-50%LiF-7%B ₂ O ₃	745	767

8/ Conclusion

D'après les résultats obtenus, nous pouvons conclure que le flux $\text{LiF-B}_2\text{O}_3$ est un flux adéquat, mais il reste encore à optimiser les conditions de croissance, afin de résoudre certains problèmes rencontrés lors du tirage, comme la migration du liquide sur les pattes du creuset. Pour y remédier, nous avons également envisagé l'étude d'autres flux à base de fluorure : le fluorure de calcium et le fluorure de sodium.

IV.2.b. Flux LBGO- CaF_2

Afin de résoudre le problème de la migration du liquide sur les pattes de fixation du creuset lors du tirage des fibres à partir du flux LiF , nous avons envisagé l'étude d'un autre flux contenant du fluorure de calcium CaF_2 . Pour cela, un essai de croissance à partir du mélange LBGO-40% CaF_2 a été effectué dans les mêmes conditions que celles utilisées précédemment. La croissance à partir de ce flux s'est révélée aisée. La fibre obtenue est blanche et quasi transparente (figure IV.18).



Figure IV.18. Fibre élaborée à partir du mélange LBGO-40% CaF_2

Cette fibre a été ensuite caractérisée par spectroscopie Raman afin de vérifier sa nature. Le spectre obtenu (figure IV.19) montre que la fibre n'est pas une fibre de LBGO et qu'elle est de nature vitreuse. Ainsi le flux CaF_2 n'est pas un flux adapté à l'élaboration de fibres de LBGO.

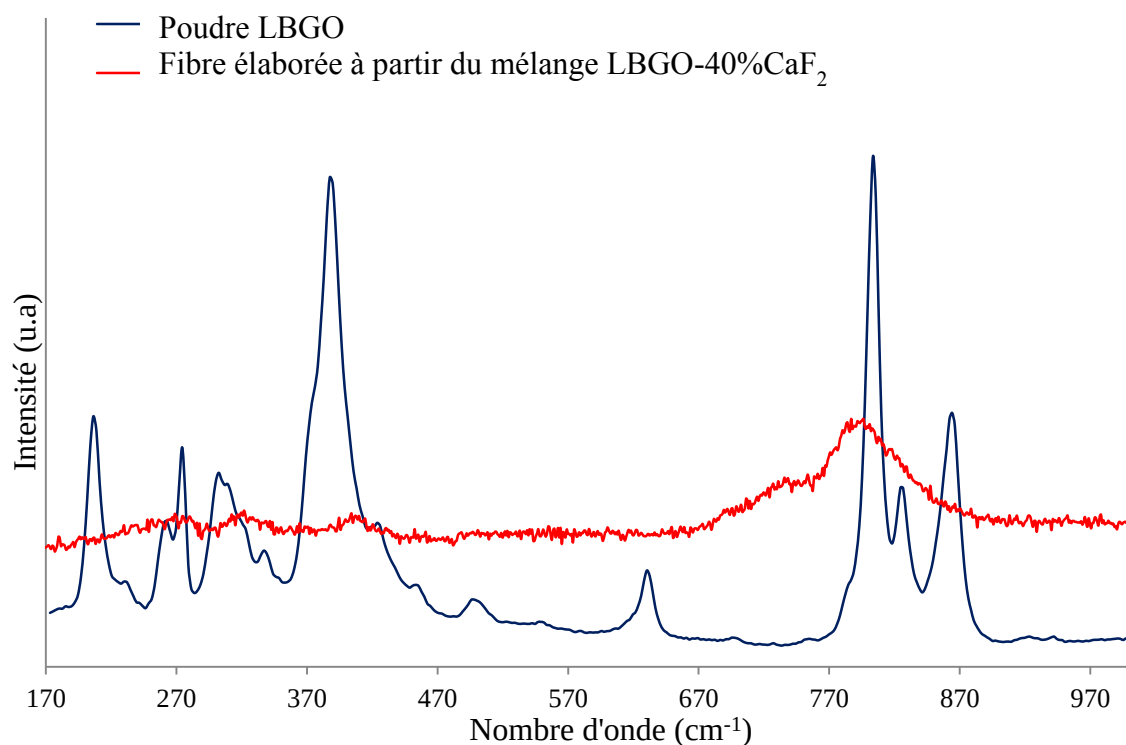


Figure IV.19. Spectres Raman de la fibre élaborée par la technique μ -PD à partir du mélange LBGO-40%CaF₂ et de la poudre LBGO

IV.2.c.Flux LBGO-NaF-B₂O₃

Plusieurs publications ont cité NaF comme un flux convenable pour l'élaboration de cristaux de borates. Un essai de tirage à partir du mélange LBGO-70%NaF-5%B₂O₃ a donc été réalisé. La fibre obtenue à partir de ce mélange est blanche, polycristalline et opaque (figure IV.20).



Figure IV.20. Fibre élaborée par la technique μ -PD à partir du mélange LBGO-70%NaF-5%B₂O₃

Comme précédemment, la fibre a été analysée par spectroscopie Raman. Le spectre obtenu (figure IV.21) ne correspond pas au spectre de la phase LBGO. Ainsi ce flux n'est pas non plus adapté pour l'élaboration de LBGO.

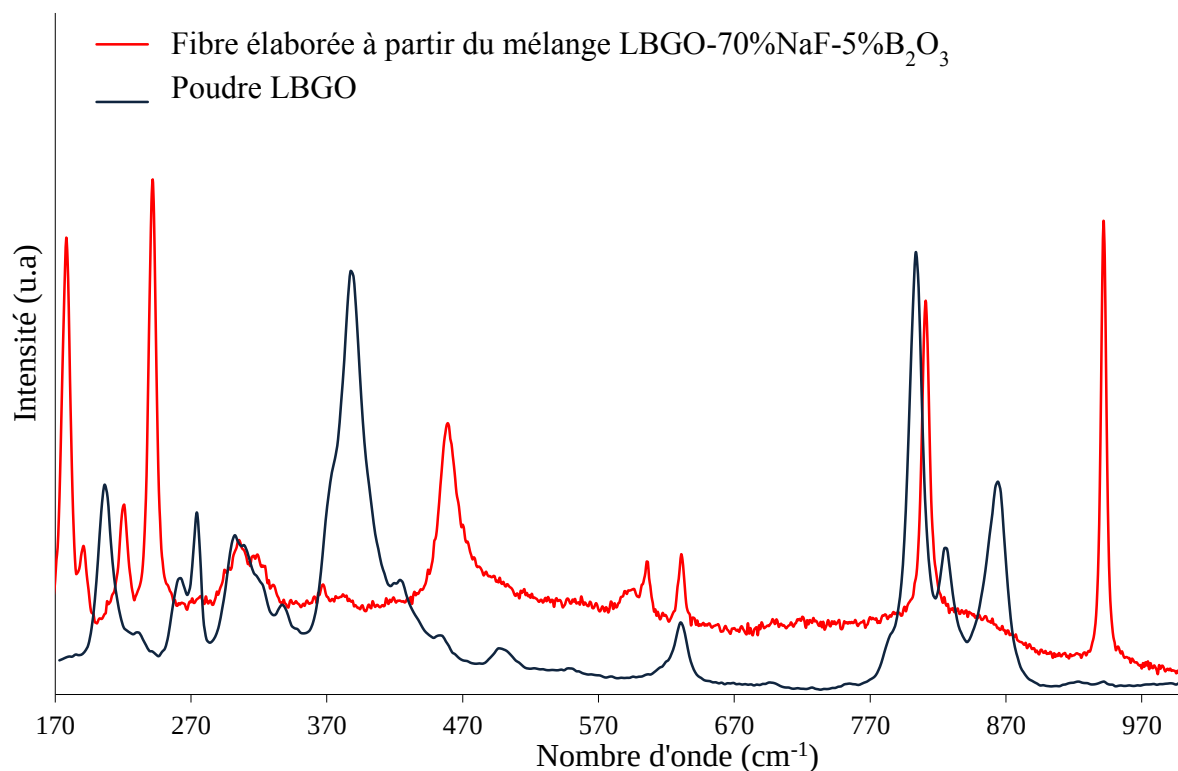


Figure IV.21. Spectre de la fibre élaborée par la technique μ -PD à partir du mélange LBGO-70%NaF-5%B₂O₃

IV.3. Flux LBGO-LiBO₂

Le flux LiBO₂ a été mentionné dans la littérature comme un flux adapté pour la croissance de cristaux à base de borate comme LiGeBO₄¹⁷ ou LnBO₃¹⁸. Ainsi, des essais de tirage ont été réalisés à partir de mélanges LBGO-x%LiBO₂ avec x= 40 et 54. Utilisant un creuset en Pt muni d'un capillaire de diamètre interne 1,2mm, et avec une vitesse de 4,2mm/h, la croissance s'est révélée aisée. Une fibre blanche opaque a été obtenue à partir du mélange LBGO-54%LiBO₂ (figure IV.22.a). A partir du mélange LBGO-40%LiBO₂, la fibre élaborée est quasi transparente (figure IV.22.b).

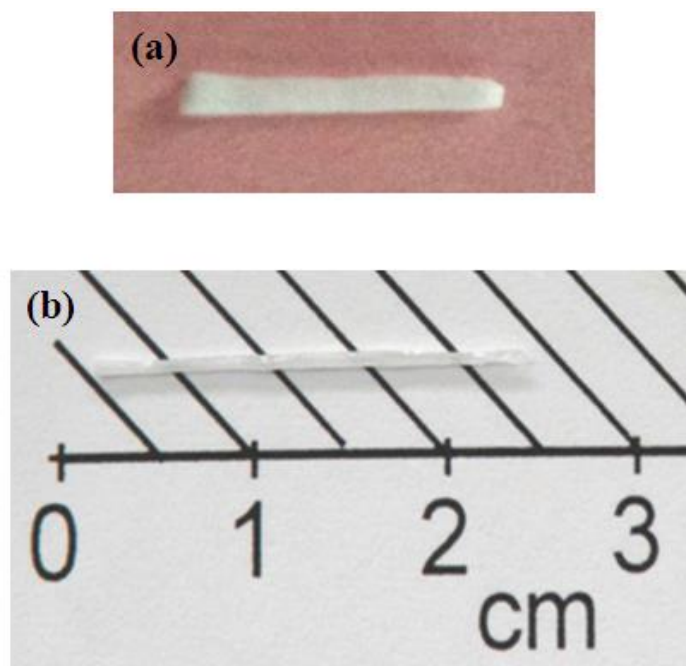


Figure IV.22. Fibres élaborées par la technique μ -PD à partir des mélange LBGO-54%LiBO₂ (a) et LBGO-40%LiBO₂ (b).

La caractérisation par spectroscopie Raman de ces fibres montre qu'elles ne sont pas des fibres LBGO (figure IV.23). Ainsi LiBO₂ n'est pas un flux adéquat pour la croissance de LBGO.

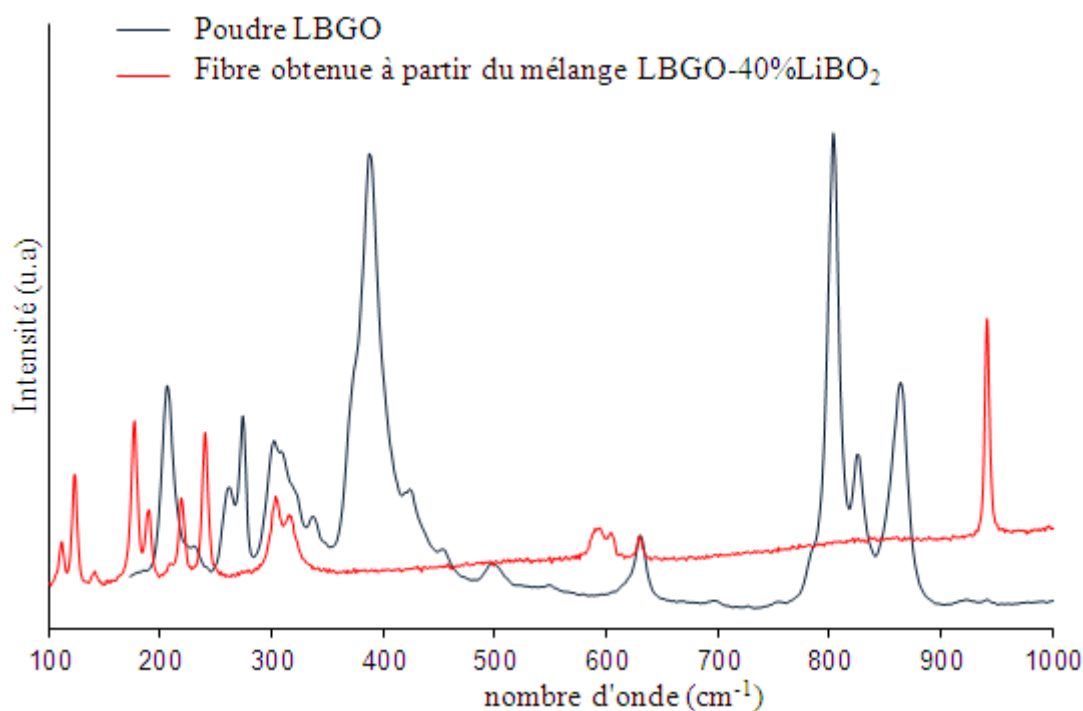


Figure IV.23. Spectres Raman de la fibre élaborée par la technique μ -PD à partir du mélange LBGO/LiBO₂ et de la poudre LBGO

IV. 4. Flux LBGO- La_2O_3

Afin de diminuer la viscosité de LBGO, nous avons examiné la possibilité d'utiliser un « self flux » à base d'oxyde de lanthane La_2O_3 . Pour optimiser la composition du flux, nous avons réalisé l'étude d'une partie de la coupe isopléthique La_2O_3 -LBGO dans le système ternaire La_2O_3 - B_2O_3 - GeO_2 . La littérature fait référence à deux études sur les systèmes binaires limites La_2O_3 - B_2O_3 et La_2O_3 - GeO_2 . La figure IV.24 montre le diagramme de phases La_2O_3 - B_2O_3 étudié par Levin et al.¹⁹ D'après cette étude, quatre réactions invariantes sont mises en évidence:

- une réaction péritectique à 1386°C : $\text{La}_2\text{O}_3 + \text{Liq.} \rightleftharpoons 3\text{La}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$
- deux réactions eutectiques : à 1311°C $\text{Liq.} \rightleftharpoons 3\text{La}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3 + \text{La}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$
à 1132°C $\text{Liq.} \rightleftharpoons \text{La}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3 + \text{La}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$
- une réaction monotectique à 1136°C : $\text{Liq.} \rightleftharpoons \text{La}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 + \text{Liq.}$

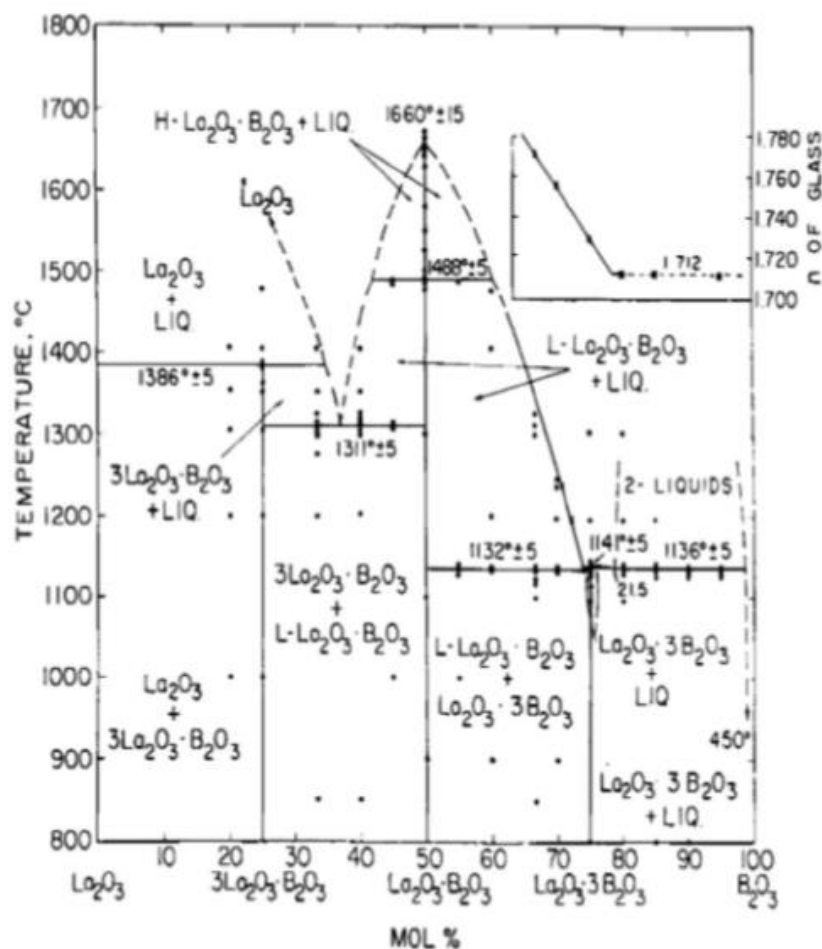


Figure IV.24. Diagramme de phases du système binaire La_2O_3 - B_2O_3 ¹⁹

L'étude du diagramme de phases du système binaire $\text{La}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ rapporté par Petrova et al.²⁰ en 1972 (figure IV.25), montre l'existence de cinq réactions invariantes:

- deux réactions péritectiques : à 1720°C $\text{La}_2\text{O}_3 + \text{liq.} \rightleftharpoons 2\text{La}_2\text{O}_3 \cdot \text{GeO}_2$
à 1680°C $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{GeO}_2 + \text{liq.} \rightleftharpoons 7\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{GeO}_2$
- deux réactions eutectiques : à 1645°C $\text{Liq.} \rightleftharpoons 2\text{La}_2\text{O}_3 \cdot \text{GeO}_2 + \text{La}_2\text{O}_3 \cdot \text{GeO}_2$
à 1740°C $\text{Liq.} \rightleftharpoons 7\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{GeO}_2 + \text{La}_2\text{O}_3 \cdot \text{GeO}_2$
- une réaction monotectique à 1455°C $\text{Liq.} \rightleftharpoons \text{La}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{GeO}_2 + \text{Liq.}$

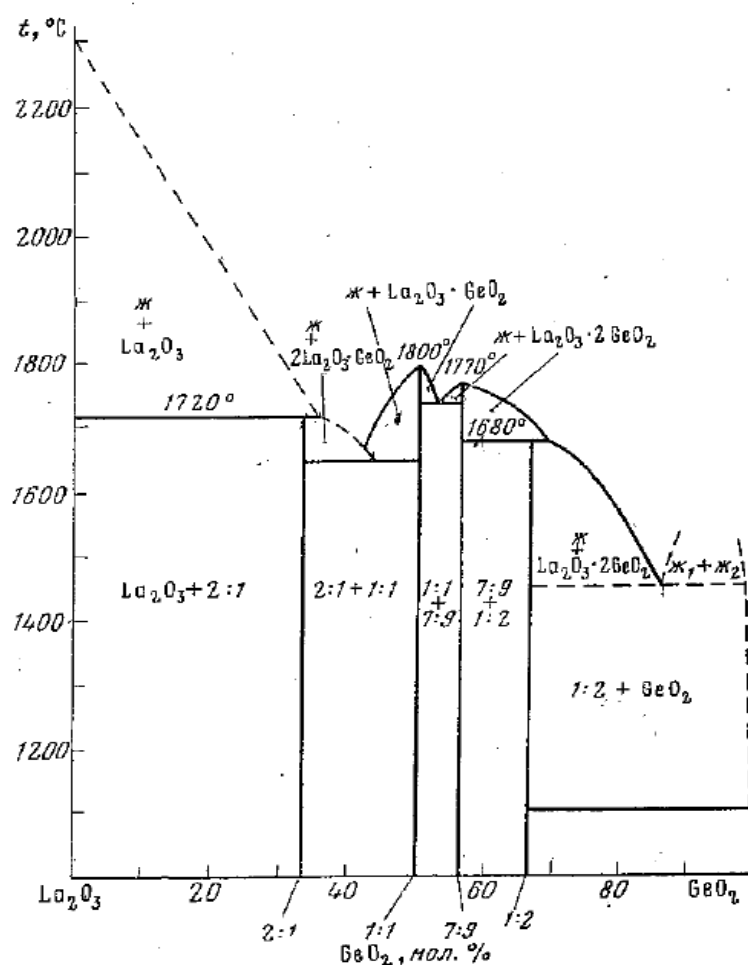


Figure IV.25. Diagramme de phases du système binaire $\text{La}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ ²⁰

Le tableau IV.4 rassemble les résultats de ces deux études. En se basant sur ces données, nous avons envisagé le tracé du ternaire $\text{La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ présenté dans la figure IV.26. Compte tenu des différentes températures déterminées dans les études des systèmes binaires limites, on peut estimer que la surface du liquidus de LBGO est relativement plate dans la direction de La_2O_3 . Pour confirmer cela, nous avons préparé quatre mélanges proches

de LBGO, au-delà de la zone de vitrification déterminée par Sigaev. et coll.²¹ : LBGO-x% La_2O_3 avec x=12, 16, 20 et 24% atomiques, représentés par les points rouge de la figure IV.27.

Tableau IV.4. Résultats des deux études bibliographiques sur les diagrammes de phases binaires $\text{La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ ¹⁹ et $\text{La}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ ²⁰

Réactions invariantes binaires	T°C	Symbole
$\text{La}_2\text{O}_3 + \text{Liq.} \rightleftharpoons 3\text{La}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$	1386°C	P1
$\text{Liq.} \rightleftharpoons 3\text{La}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3 + \text{La}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$	1311°C	E1
$\text{Liq.} \rightleftharpoons \text{La}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3 + \text{La}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$	1132°C	E2
$\text{Liq.} \rightleftharpoons \text{La}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 + \text{Liq.}$	1136°C	M1
$\text{La}_2\text{O}_3 + \text{Liq.} \rightleftharpoons 2\text{La}_2\text{O}_3 \cdot \text{GeO}_2$	1720°C	P2
$\text{Liq.} \rightleftharpoons 2\text{La}_2\text{O}_3 \cdot \text{GeO}_2 + \text{La}_2\text{O}_3 \cdot \text{GeO}_2$	1645°C	E3
$\text{Liq.} \rightleftharpoons 7\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{GeO}_2 + \text{La}_2\text{O}_3 \cdot \text{GeO}_2$	1740°C	E4
$\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{GeO}_2 + \text{Liq.} \rightleftharpoons 7\text{La}_2\text{O}_3 + 9\text{GeO}_2$	1680°C	P3
$\text{Liq.} \rightleftharpoons \text{La}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{GeO}_2 + \text{Liq.}$	1455(?)	M2

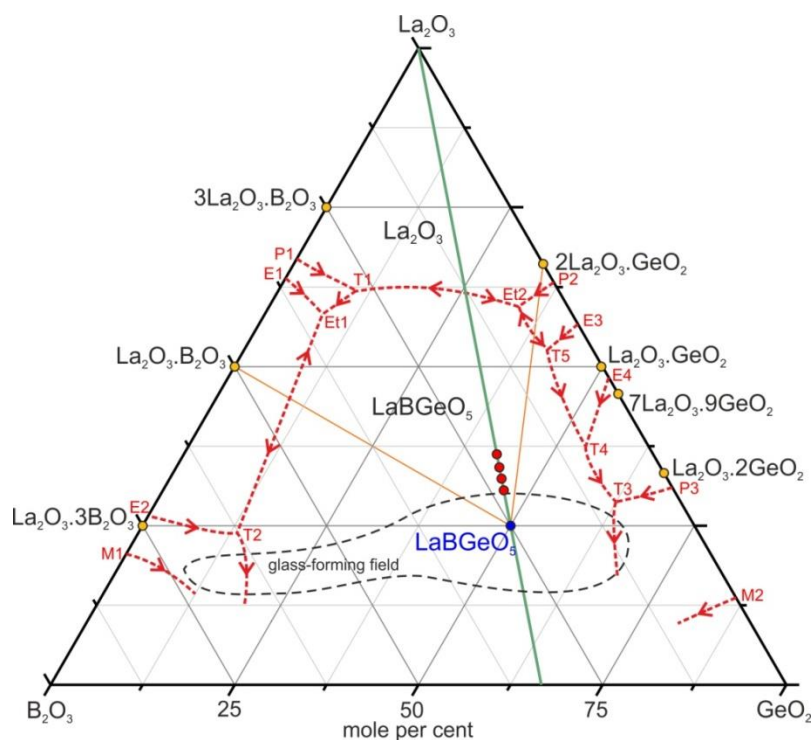


Figure IV.26. Tracé du diagramme ternaire $\text{La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ envisagé

Les invariants ternaires pour le diagramme $\text{La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ proposé seraient :

Eutectiques ternaires : Et1 : $\text{Liq.} \rightleftharpoons \text{LaBGeO}_5 + \text{La}_2\text{O}_3.\text{B}_2\text{O}_3 + 3\text{La}_2\text{O}_3.\text{B}_2\text{O}_3$

Et2 : $\text{Liq.} \rightleftharpoons \text{LaBGeO}_5 + \text{La}_2\text{O}_3 + 2\text{La}_2\text{O}_3.\text{GeO}_2$

Péritexies transitoires : T1 : $\text{Liq.} + \text{La}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons 3\text{La}_2\text{O}_3.\text{B}_2\text{O}_3 + \text{LaBGeO}_5$

T2 : $\text{Liq.} + 3\text{La}_2\text{O}_3.\text{B}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons \text{LaBGeO}_5 + \text{La}_2\text{O}_3.3\text{B}_2\text{O}_3$

T3 : $\text{Liq.} + 7\text{La}_2\text{O}_3.9\text{GeO}_2 \rightleftharpoons \text{La}_2\text{O}_3.2\text{GeO}_2 + \text{LaBGeO}_5$

T4 : $\text{Liq.} + \text{La}_2\text{O}_3.\text{GeO}_2 \rightleftharpoons 7\text{La}_2\text{O}_3.9\text{GeO}_2 + \text{LaBGeO}_5$

T5 : $\text{Liq.} + 2\text{La}_2\text{O}_3.\text{GeO}_2 \rightleftharpoons \text{La}_2\text{O}_3.\text{GeO}_2 + \text{LaBGeO}_5$

Les quatre mélanges LBGO-x% La_2O_3 avec x=12, 16, 20 et 24% atomiques ont été soumis à un traitement thermique à 900°C pendant 72 heures. Ils ont été ensuite caractérisés par diffraction des rayons X à température ambiante et par analyse thermique différentielle (ATD). La figure IV.27 montre les diffractogrammes de rayons X des différents mélanges.

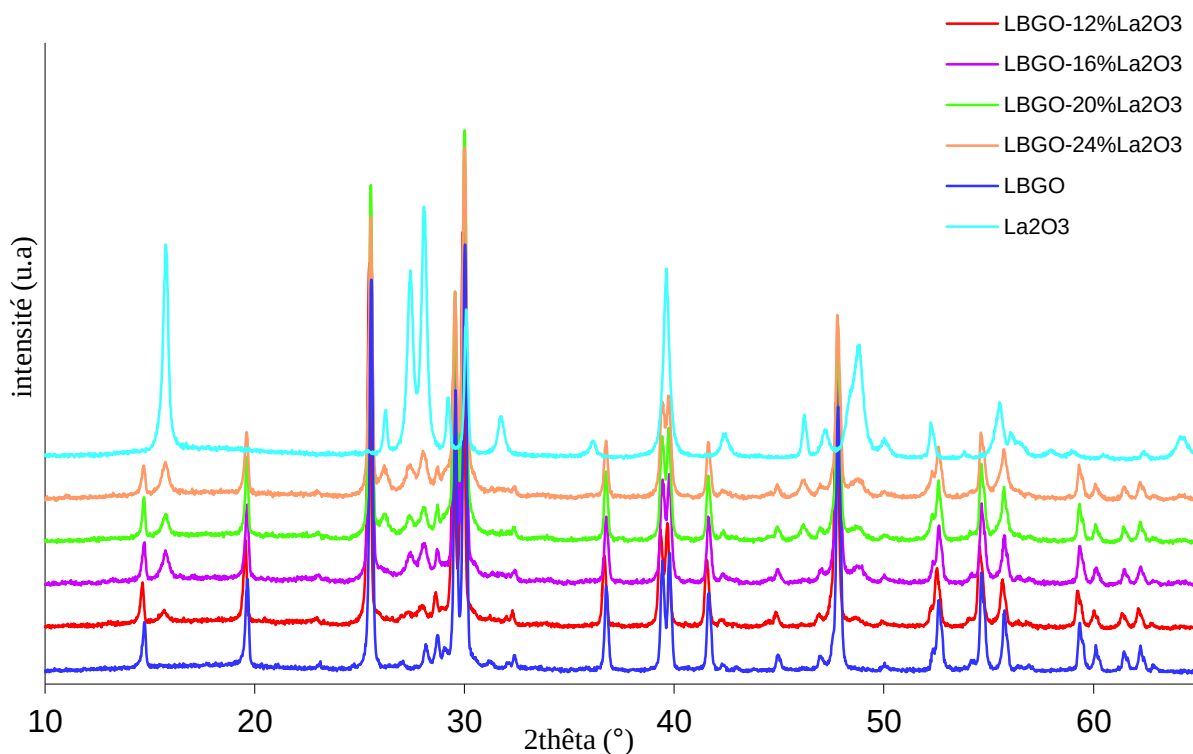


Figure IV.27. Diffractogrammes des poudres de LBGO, La_2O_3 et des mélanges LBGO-x% La_2O_3 (x=12, 16, 20 et 24%)

Les diffractogrammes des quatre mélanges ne présentent aucun pic supplémentaire en dehors des pics correspondant aux phases LBGO et La_2O_3 . Ainsi, apparemment, il n'y a pas

de phase supplémentaire qui se forme. La figure IV.28 montre, à titre d'exemple, la courbe ATD obtenue du mélange LBGO-16%La₂O₃ avec une vitesse de montée de 10°C/min. Un seul pic endothermique est observé à 1191°C correspondant à la température de fusion de ce mélange. Le pic de la réaction eutectique de la coupe quasi binaire LBGO-La₂O₃ ne serait donc pas détectable pour les mélanges envisagés. Les résultats de l'ATD des quatre mélanges sont rassemblés dans le tableau IV.5.

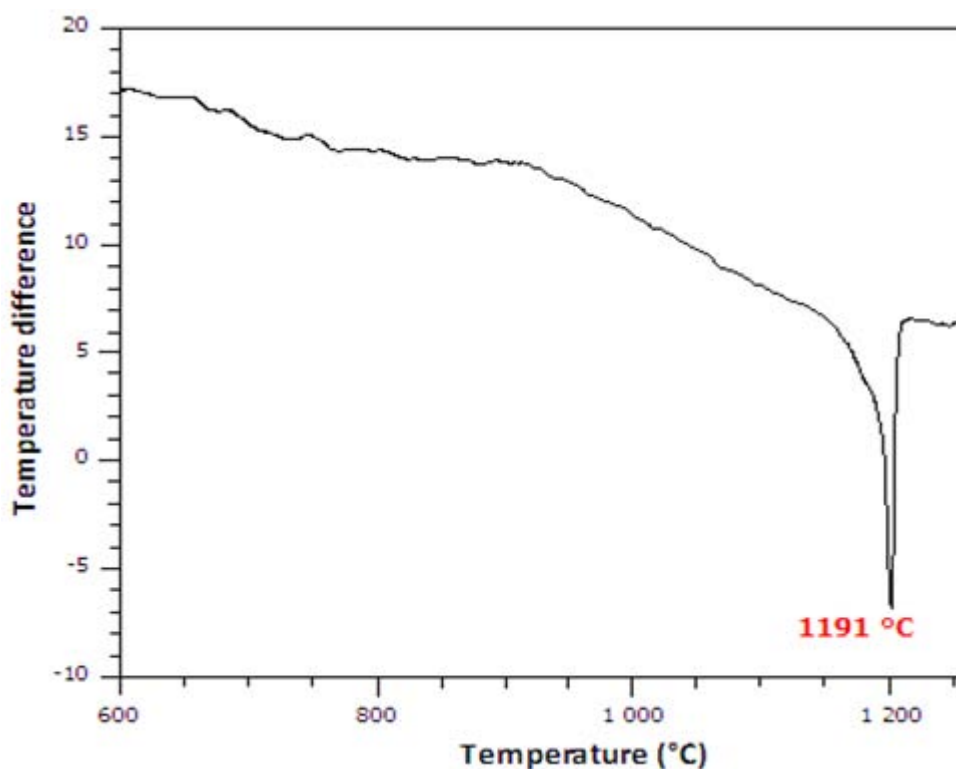


Figure IV.28. Courbe ATD du mélange LBGO-16%La₂O₃

Tableau IV.5. Résultats de l'ATD des mélanges LBGO-%La₂O₃

La ₂ O ₃ (%mole)	T _{fusion} (°C)
0	1206
12	1196
16	1191
20	1192
24	1196

Tous les mélanges présentent un seul pic endothermique dont la température varie peu avec la composition du mélange. Ces résultats confirment bien que la nappe de liquidus de

LBGO est plate, en accord avec le diagramme extrapolé des résultats de la bibliographie. Ainsi, l'auto-flux à base de La_2O_3 est, à priori, un flux intéressant car le contrôle et l'ajustement de la température au cours du tirage est moins crucial que si la pente du liquidus était plus importante. Cependant, des essais préliminaires de croissance réalisés avec la composition suivante du mélange de départ : LBGO+24% La_2O_3 , ont montré que la viscosité était trop importante et n'ont pas permis d'obtenir des fibres. Des essais supplémentaires doivent donc être réalisés avec des teneurs en La_2O_3 supérieures afin de voir si la viscosité du liquide évolue dans un sens favorable à l'obtention de fibres cristallines.

IV.5. Conclusion

Dans ce travail, nous avons étudié la croissance de fibres de LaBGeO_5 par la technique μ -PD. La croissance directe de LBGO à partir de son liquide s'est révélée pratiquement impossible en raison de la viscosité trop importante du composé fondu. Dans ces conditions, la recherche d'un flux s'est avérée nécessaire afin de diminuer la viscosité et de permettre l'obtention de cristaux de bonne qualité et de dimensions exploitables. Trois types de flux ont été examinés : des flux à base de fluorure (LiF ; NaF ; CaF_2), un flux à base d'oxyde de lanthane et un flux à base de métaborate de lithium.

L'étude du diagramme de phases binaire LBGO- LiF a montré que LBGO forme un eutectique avec LiF à 760°C . Le tirage à partir du flux LBGO- LiF s'est avéré difficile pour deux raisons : d'une part à cause de la volatilité élevée de LiF (supérieure à 70% pour le mélange LBGO-80% LiF) mais aussi à cause de la migration du liquide sur les pattes de fixation du creuset par un effet de tension superficielle. Afin de résoudre ces problèmes, B_2O_3 a été ajouté au mélange LBGO- LiF . A partir des mélanges LBGO-50% LiF -7% B_2O_3 et LBGO-50% LiF -10% B_2O_3 , le tirage s'est avéré plus facile. Des fibres de couleur blanche mais opaques ont été obtenues. L'analyse Raman à la surface de la fibre a confirmé la nature LBGO des fibres. Cependant, la caractérisation de la microstructure du cœur des fibres obtenues a montré la présence de deux zones de composition différentes qui d'après l'analyse par spectroscopie Raman ne correspondent pas à la phase LBGO. Ces résultats ont été interprétés par l'inhomogénéité chimique du matériau fondu due à sa viscosité trop élevée entraînant une limitation de la convection thermo-capillaire (effet Marangoni). Il semble que le flux LiF - B_2O_3 puisse permettre d'obtenir des fibres de LBGO à condition d'optimiser sa composition et les conditions de tirage. Les tirages à partir des flux LBGO- CaF_2 , LBGO- NaF -

B_2O_3 et LBGO- $LiBO_2$ se sont révélés faciles, mais les fibres blanches et opaques obtenues ne correspondent pas à des fibres LBGO.

Afin d'examiner la possibilité de « self-flux », la coupe isoplétique LBGO- La_2O_3 a été étudiée. Les résultats obtenus ont montré qu'une nappe de cristallisation de LBGO liquidus plate indiquant ainsi que le flux La_2O_3 est, à priori, un flux adéquat pour le tirage de LBGO, mais la viscosité du liquide est encore trop importante pour permettre l'obtention de fibres cristallines. Des essais complémentaires avec une teneur plus importante en La_2O_3 permettront peut-être l'obtention de cristaux si la viscosité diminue suffisamment. Le tableau IV.6 donne les résultats des différents essais de croissance à partir des différents flux.

Tableau IV.6. Résultats des différents essais de croissance à partir des différents flux

Flux	Tirage	Description des fibres	Nature des fibres
Flux à base de fluorure :			
- LiF	Très difficile	petites, blanches, opaques	LBGO
- LiF- B_2O_3	Facile	blanches, opaques	LBGO+ Composé
- CaF_2	Facile	Quasi transparentes, blanches	N'est pas LBGO
$NaF-B_2O_3$	Facile	Blanches, opaques	N'est pas LBGO
$LiBO_2$	Facile	Quasi transparentes, blanches	N'est pas LBGO
24% La_2O_3	Impossible	-	-

Références

- ¹ A. Kaminskii, V. Bustashin, I.A. Malyanizin, B. V. Mill, V. S. Mironov, S. P. Rozov, *phys. Stat. sol. (a)* 125, 671 (1991)
- ² S. Miyazawa, T. Kanamori, S. Ichikawa, H. Nakae, *Cz-growth of Ferroelectric LaBGeO₅ Single Crystals* (2011)
- ³ H. Yokota, Y. Uesu, B. Strukov, M. Glazer, *Ferroelectrics*, 389 (2009) 125-131
- ⁴ S. Miyazawa, T. Kanamori, S. Ichikawa, H. Nakae, in: *CLEO/Europe and EQEC 2011 Conference Digest, OSA Technical Digest (CD)* (Optical Society of America, 2011), paper CE1_6.
- ⁵ E.L. Belokonova, B.V. Mill, A. V. Bustashin, A.A. Kaminskii, *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Neorg. Mater.* 27, 556 (1991).
- ⁶ V.N. Sigaev, S.Yu. Stevanovich, P.D. Sarkisov, E.V. Lopatina, *Mat. Sci. Eng. B-Solid* 32, 17 (1995).
- ⁷ D. Elwell, H.J. Scheel, *Crystal Growth from High Temperature Solutions* (Academic Press, London, 1975)
- ⁸ N. Kozhaya, M. Ferriol, M. Cochez, M. Aillerie, A. Maillard, *Optical Materials* (2011) 1621–1625
- ⁹ Z. Hu, T. Higashiyama, M. Yoshimura, Y. Mori, *J. of Cryst. Growth* 212 (2000) 368-371
- ¹⁰ Z. Yue, C. Hu, Chen, *J. Cryst Growth* 310 (2008) 1264–1267
- ¹¹ K. Xu, P. Loiseau, G. Aka, J. Lejay, *Cryst. Growth Des.* 9, 2235 (2009)
- ¹² C. Coussa-simon, *étude du verre d'oxydes LBGO : des propriétés optiques au comportement sous haute pression*, université Claude Bernard-lyon1, Septembre 2008
- ¹³ M.B. Smirnov, A.V. Menschikova, I. Kratochvilova-Hruba, Z. Zikmund, *Phy. Status Solidi B* 241, 1017 (2004)
- ¹⁴ K. Xu, L. Gheorghe, P. Loiseau, G. Aka, J. Lejay, A. Maillard, P. Georges, D. Rytz, P. Villevall, L. Mc Donagh, F. Salin, 2008 Thematic Meeting of CNRS/CMDO Network
- ¹⁵ M. Stone, Y. Sakakura, G. Shimotsuma, P. Stone, K. Gupa, K. Miura, V. Hirao, Dierolf, H. Jain, *J. Non-Cryst. Solids* 356, 3059 (2010)
- ¹⁶ T. Fukuda, V.I. Chani (eds.) *Shaped Crystals: Growth by Micro-Pulling-Down Technique* (Springer, Berlin, 2007), p.93

- ¹⁷ A.A. Kaminskii, P.Becker, L.Bohaty, S.N. Bagaev, H.J. Eichler, K. Ueda, J. Hanuza, H. Rhee, H. Yoneda, K. Terashima, M. Maczka, Laser Pysics, Vol. 13, No. 11 (2003) 1385-1398
- ¹⁸ J.P. Chaminade, A. Garcia, M. Pouchard, C. Fouassier, B. Jacquier, D. Perret-Gallix, L. Gonzalez-Mestres, J. Cryst. Growth, Volume 99, (1990) 799–804
- ¹⁹ E. M. Levin, C. R. Robbins, J. L. Waring , Journal of the american ceramic society (1961) 87-91.
- ²⁰ M. A. Peetrova, I. A. Bondrav, A.I. Domanskiy, Journal of Inorganic Chemistry (1972) 837-842.
- ²¹ V.N. Sigaev, S. Yu Stefanovich, P.D. Sarkisov, E.V. Lopatina, stillwellite glass-ceramics with ferroelectric properties, Materials science and engineering B32 (1995) 17-23

Chapitre 5 :
*Fluoroborate de
calcium et de baryum
(BCBF)*

Après l'étude effectuée sur l'élaboration de deux matériaux de type borate : borate de zinc et de bismuth et borate de lanthane et de germanium, une attention particulière a été accordée à un autre matériau appartenant à cette famille. Il s'agit du fluoroborate de calcium et de baryum : BaCaBO_3F , noté BCBF. La structure de BCBF a été rapportée pour la première fois par Keszler et coll.¹. Son unité structurale de base, le triangle $[\text{BO}_3]^{3-}$ est le responsable de l'effet optique non linéaire. BCBF est un matériau à fusion congruente^{2,3,4} qui présente une large bande d'absorption et d'émission et une large zone de transparence de l'UV jusqu'à l'infrarouge (voir chapitre 1).

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats obtenus lors de la croissance de fibres de BCBF par la méthode de la micro-goutte pendante.

V.1- Synthèse et caractérisation de BCBF

La poudre BCBF, préparée par réaction à l'état solide de ses différents constituants, a été caractérisée par diffraction des rayons X et analyse thermique différentielle.

V.1.a. Diffraction des rayons X

Le diffractogramme de rayons X des poudres préparées (figure V.1) est similaire à celui de BCBF (figure V.2) publié par Zhang et coll.³. Cela indique que la phase obtenue est bien le fluoroborate de calcium et de baryum. L'absence de pics supplémentaires confirme la pureté de la poudre.

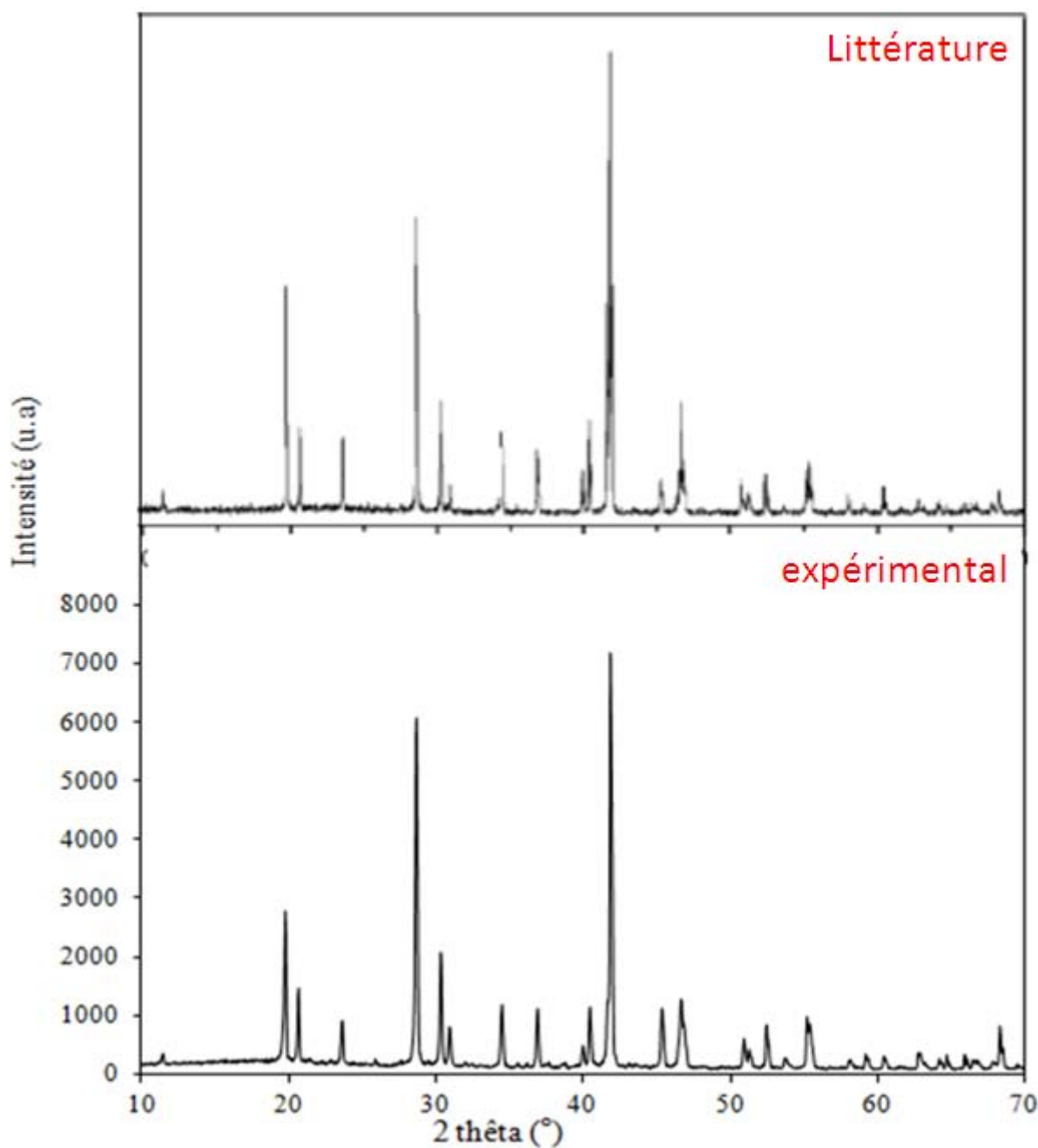


Figure V.1. Comparaison du diffractogramme de rayons X sur poudre de BCBF obtenu (en bas) avec celui de la littérature (en haut)³.

V.1.b. Analyse thermique différentielle

Les poudres de BCBF préparées ont été soumises à une analyse thermique différentielle avec une vitesse de chauffage de $5^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$. La figure V.2 donne le thermogramme obtenu. Il montre la présence d'un seul pic endothermique à 1080°C . Ce pic correspond bien à la fusion de BCBF rapportée dans la bibliographie² (figure V.3). Ce résultat confirme la fusion congruente de BCBF.

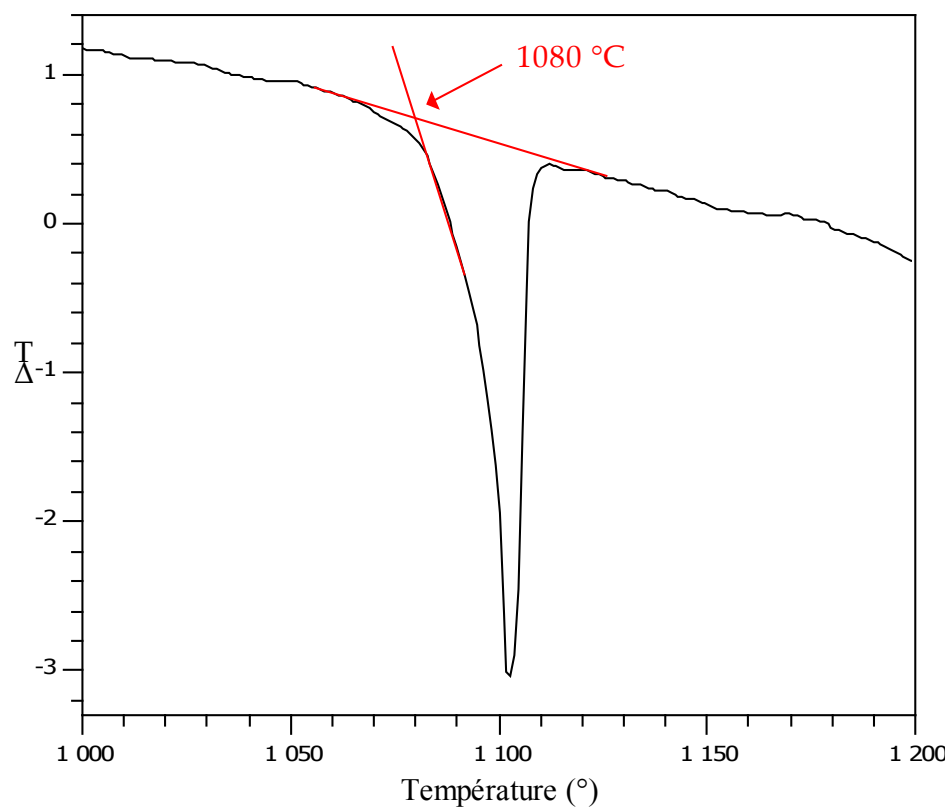


Figure V.2. Analyse thermique différentielle au chauffage des poudres de BCBF à une vitesse de 5°C/min

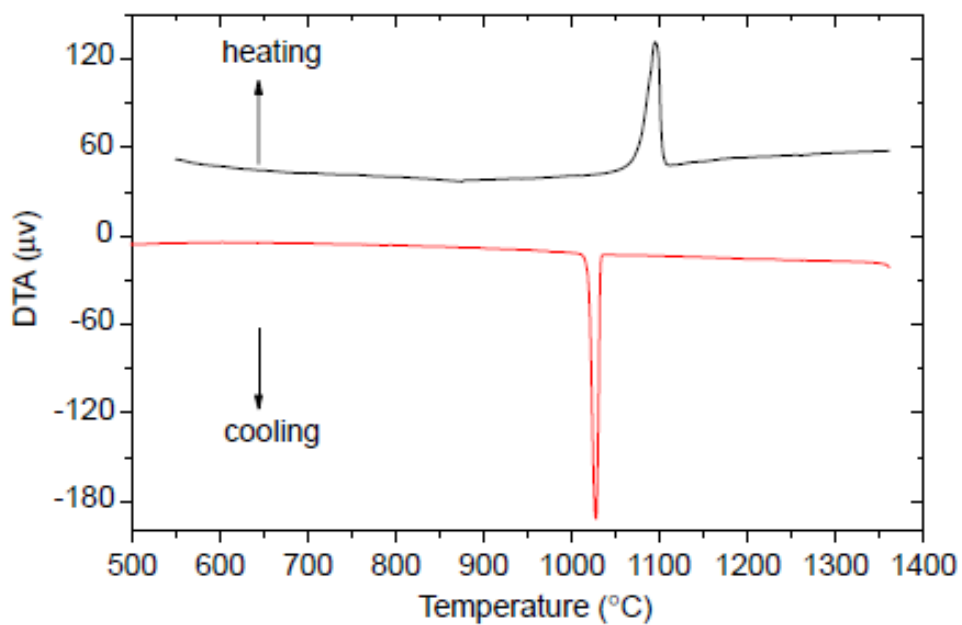


Figure V.3. Analyse thermique différentielle au chauffage et au refroidissement de BCBF à une vitesse de 10°C/min²

V. 2. Croissance des fibres cristallines de BCBF

A ce jour, la croissance de fibres de BCBF n'a jamais été réalisée ou reportée dans la littérature et en cela, nos travaux sont originaux. Les essais de croissance ont été effectués dans les conditions suivantes :

- Atmosphère : air
- Germe : fil de platine
- Vitesse de tirage : entre 2,4 et 12mm/h
- Creuset en platine ou bien platine/rhodium (90/10), muni d'un capillaire de diamètre interne 1,2 mm.

Le tirage des fibres par la technique μ -PD s'est révélé difficile à cause de la viscosité du liquide. D'autre part ; dans la plupart des essais, la croissance n'a pas pu être achevée. En effet, le creuset est détruit au cours du tirage. Ce problème est vraisemblablement dû à une réaction du liquide avec le platine.

La figure V.4 montre une fibre obtenue avec une vitesse de tirage de 12mm/h. La fibre élaborée avec cette vitesse est polycristalline, de couleur noire et opaque.

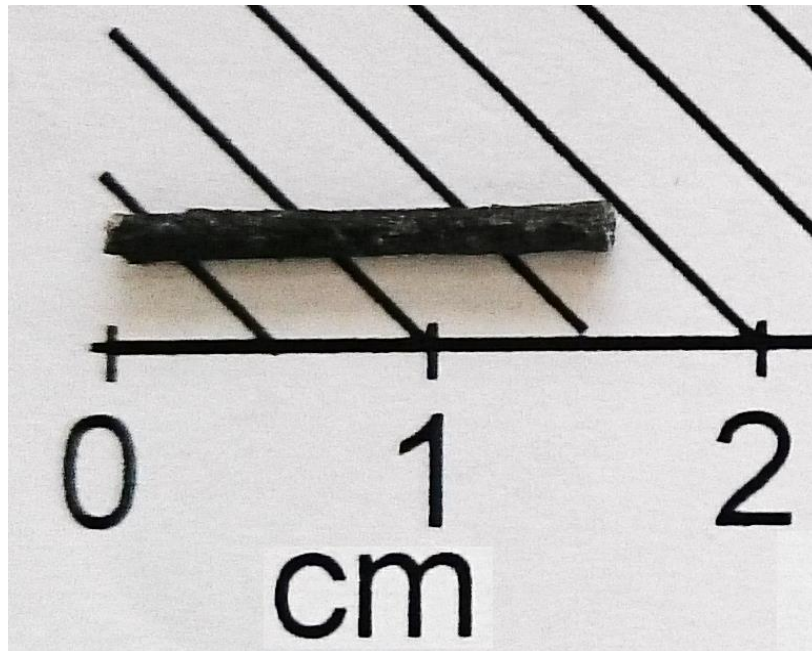


Figure V.4. Fibre de BCBF élaborée sous air à une vitesse de 12 mm/h

Avec une vitesse de tirage plus faible ($v=4,2\text{mm/h}$), la fibre obtenue est peu transparente et colorée (figure V.5). Les images de microscopie optique de cette fibre montrent la présence de fissures tout au long de la fibre.

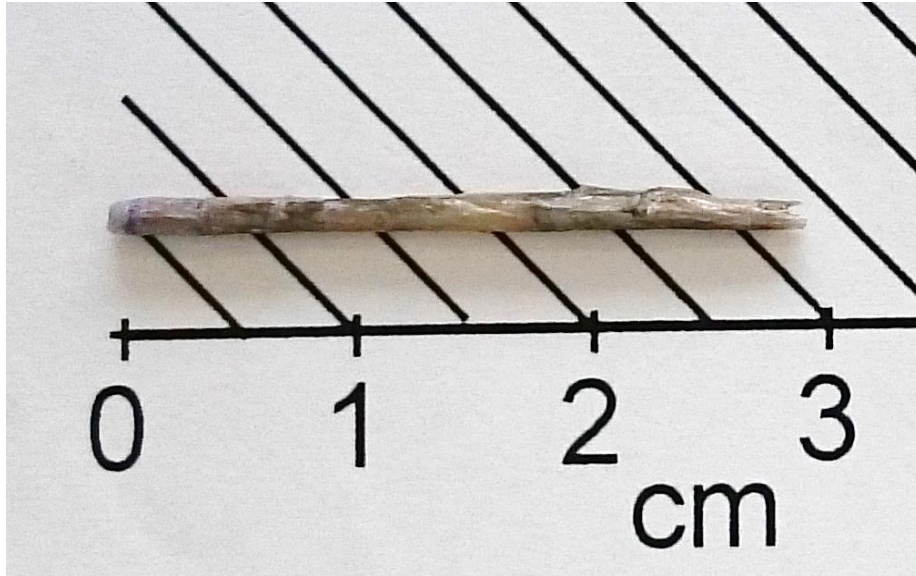


Figure V.5. Fibre de BCBF élaborée sous air à une vitesse de 4,2 mm/h

Afin d'améliorer les conditions de tirage et tenter d'obtenir une fibre transparente, un tirage a été réalisé avec une vitesse de 2,4 mm/h. La fibre obtenue reste opaque et colorée (figure V.6).

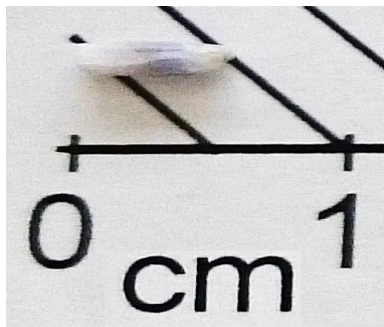


Figure V.6. Fibre de BCBF élaborée sous air à une vitesse de 2,4 mm/h

V.3. Caractérisation microstructurale

Après inclusion des fibres dans une résine époxy et polissage à cœur, la microstructure des fibres a été observée par microscopie électronique à balayage. Les images obtenues

montrent la présence de plusieurs phases et des fissures tout au long des fibres. Les figures V.7, V.8 et V.9 montrent les images MEB de trois fibres. Afin d'étudier la composition des phases observées, une analyse EDX des différentes phases (figure V.10) a été réalisée. Le tableau V.1 donne les résultats obtenus.

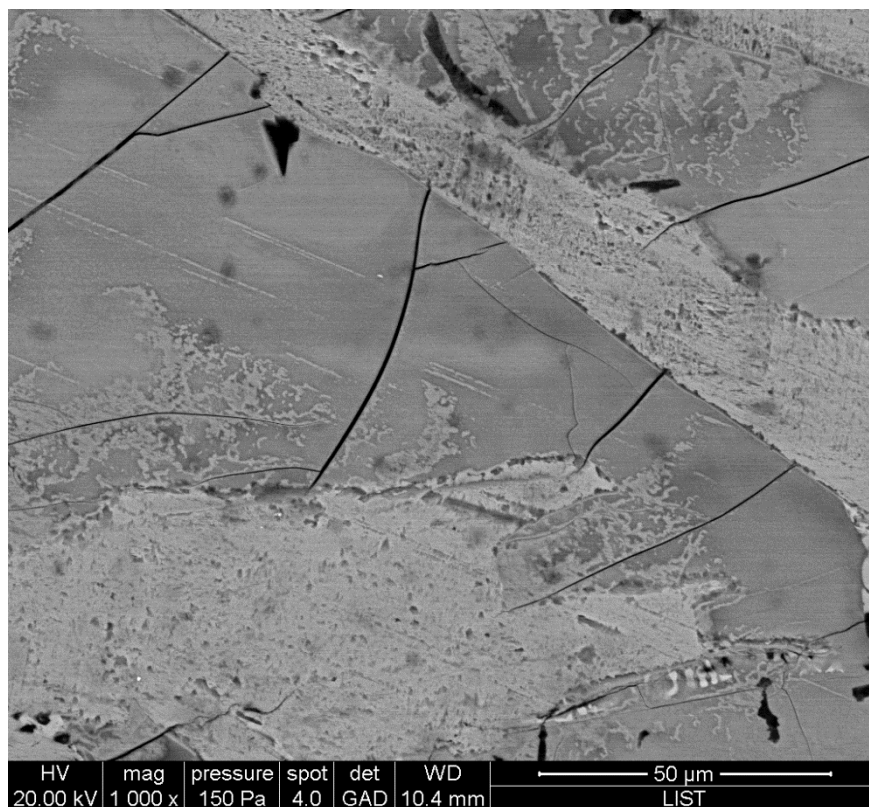


Figure V.7. Microstructure du cœur d'une fibre de BCBF tirée à une vitesse de 12mm/h, observée par microscopie électronique

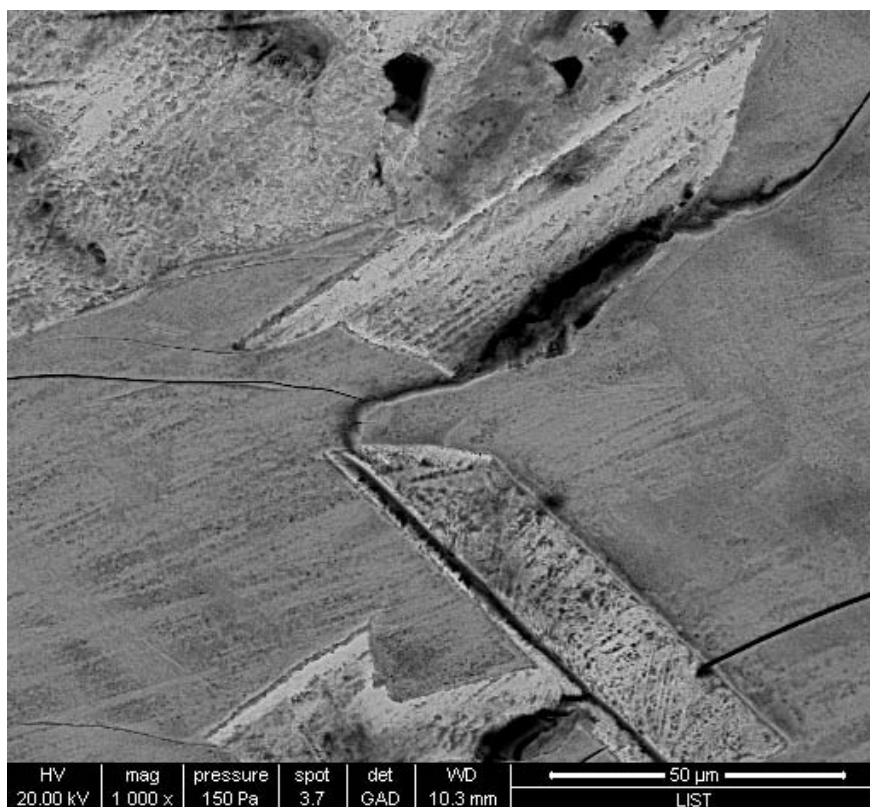


Figure V.8. Microstructure du cœur d'une fibre de BCBF tirée à une vitesse de 4,2 mm/h, observée par microscopie électronique

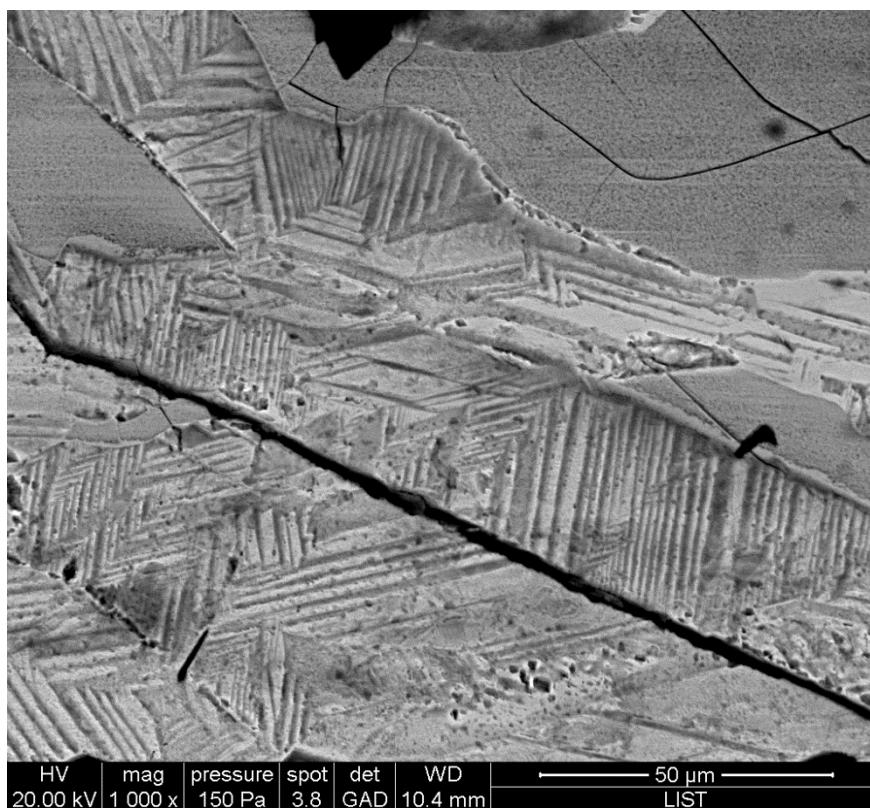


Figure V.9. Microstructure du cœur d'une fibre de BCBF tirée à une vitesse de 2,4 mm/h, observée par microscopie électronique

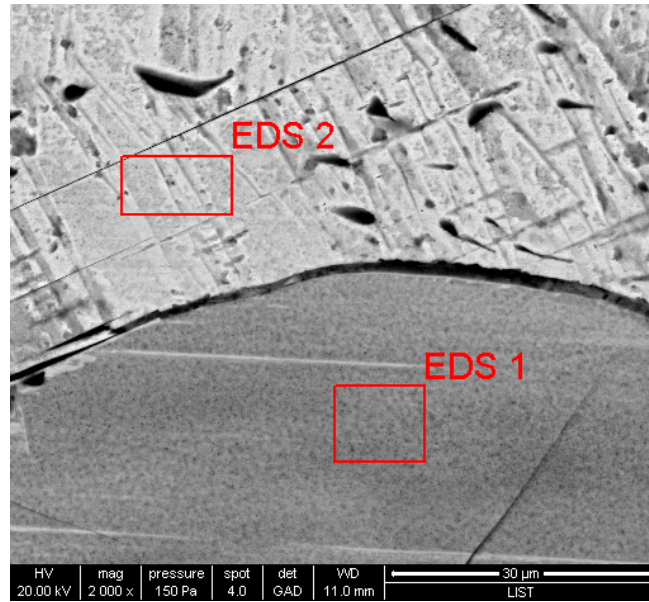


Figure V.10. Les différentes zones du cœur d'une fibre de BCBF obtenue à une vitesse 2,4 mm/h, analysées par EDX

Tableau V.1. Pourcentages atomiques des éléments détectés dans les zones EDS1 et EDS2 de la figure V.11

Eléments	Pourcentage atomique (%)	
	EDS 1	EDS2
Bore	19,5	31,96
Oxygène	46,5	38,96
Fluor	2,96	1,19
Calcium	7,56	5,73
Baryum	9,58	11,97

Les résultats EDS montrent que la zone sombre (EDS 1) est plus riche en oxygène, en calcium et en fluor et moins riche en bore et baryum que la zone claire (EDS 2). Pour le composé stœchiométrique BaCaBO_3F , les pourcentages atomiques élémentaires sont : 14,28% pour Ba, Ca, B et F et 42,85% pour O. Les écarts entre valeurs théoriques et expérimentales sont si importants (sauf pour O) qu'il est difficile de conclure définitivement, même en prenant en compte le fait que les mesures EDS sont faites sans étalonnage préalable. Ces observations sont vraisemblablement à relier à la réaction entre le bain fondu et le platine du creuset.

En effet, dans les images MEB, nous avons également détecté la présence de zones très claires (figure V.11). L'analyse EDS de ces zones a montré qu'elles contiennent majoritairement du platine et du rhodium, ne pouvant que provenir du creuset utilisé pour le tirage. Cette observation confirme donc bien l'existence d'une réaction entre le liquide et le creuset et explique alors la rupture du creuset lors du tirage. La figure V.12 montre le spectre de l'analyse de la zone EDS2 indiquée dans la figure V.11.

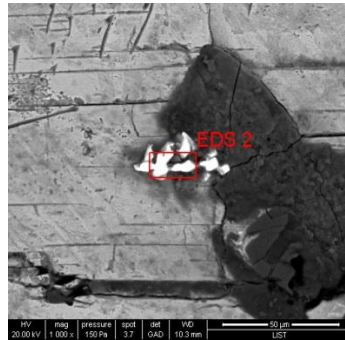


Figure V.11. Zone très claire observée dans le cœur d'une fibre de BCBF

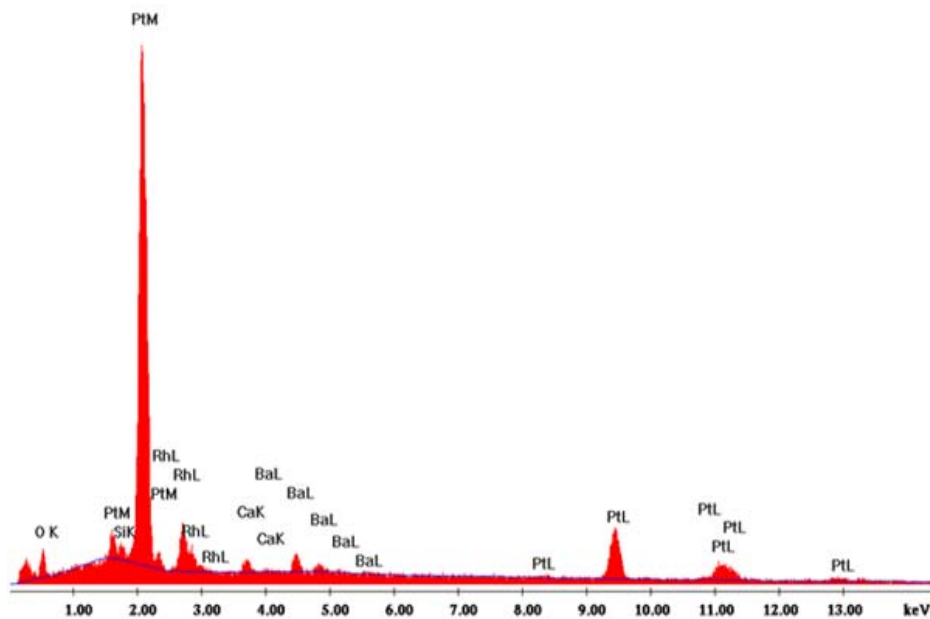


Figure V.12. Spectre EDS de la zone EDS2 indiquée dans la figure V.11

Ces résultats montrent que la technique de la micro-goutte pendante telle qu'elle est utilisée actuellement, ne semble pas adaptée à la croissance de fibres cristallines de BCBF. Compte-tenu des résultats obtenus dans la bibliographie par les techniques de Czochralski et de Kyropoulos, on peut penser que l'utilisation d'un chauffage résistif du creuset, pour obtenir la fusion du matériau, n'est pas adéquate. Cependant, le chauffage par laser IR mis en place

durant ce travail ne permet pas non plus d'atteindre une élévation suffisante de la température du bain pouvant permettre de s'affranchir du chauffage résistif. Il faudrait alors s'orienter vers un chauffage par induction dont nous ne disposons pas au laboratoire.

V.4. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons abordé la croissance de fibres de BCBF par la technique de la micro-goutte pendante. Les poudres de BCBF ont été préparées et caractérisées par DRX et ATD. L'analyse thermique différentielle a confirmé la nature congruente de la fusion de BCBF à 1080 °C. La croissance des fibres de BCBF par la technique μ -PD est difficile à cause de la viscosité relativement élevée du liquide et de la rupture du creuset lors du tirage. Quelques fibres ont cependant pu être obtenues. La caractérisation de ces fibres par microscopie optique et électronique a confirmé l'existence d'une réaction entre le matériau fondu et le creuset qui pourrait être liée au chauffage résistif du creuset.

Références

- ¹ D.A. Keszler, A. Akella, K.I. Schaffers, T. Alekel, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 329 (1994) 15
- ² K. Xu, P. Loiseau, G. Aka, J. Cryst. Growth 311(2009) 2508-2512
- ³ G. Zhang, H. Liu, X. Wang, F. Fan, P. Fu, J. Cryst. Growth 289 (2006) 188-191.
- ⁴ R. K. Li, Q.D. Zeng, J. Cryst. Growth, 382 (2013) 47-51

Conclusion générale

Au cours de cette thèse, la croissance de fibres cristallines, par la technique de la micro-goutte pendante, de trois matériaux appartenant à la famille des borates : $\text{Bi}_2\text{ZnB}_2\text{O}_7$ (BZBO), LaBGeO_5 (LBGO) et BaCaBO_3F (BCBF) a été étudiée dans différentes conditions.

En ce qui concerne $\text{Bi}_2\text{ZnB}_2\text{O}_7$, toutes les fibres obtenues sont homogènes en composition et colorées en jaune et orange. La microstructure du cœur des fibres obtenues, observée par microscopie optique et par microscopie électronique à balayage, a montré la présence de plusieurs zones de compositions différentes. Des zones claires sont en effet dispersées dans une matrice plus sombre. Elles sont plus riches en bismuth et moins riches en bore et oxygène. L'analyse élémentaire de fibres broyées a montré un déficit en bore et en oxygène, évalué à 13,5 % en B_2O_3 . Des essais de croissance à partir du mélange BZBO+15%B $_2$ O $_3$, ont alors été réalisés à différentes vitesses de tirage. Ces essais ont montré une relation entre vitesse de tirage et transparence et coloration des fibres. Avec une vitesse plus élevée, les fibres sont moins colorées et plus opaques. La microstructure du cœur de ces fibres observée par microscopie électronique à balayage a montré la présence de phases sombres plus riches en bore et en bismuth que la matrice claire dans laquelle elles sont dispersées.

Deux hypothèses ont été formulées pour expliquer la coloration des fibres : (1) existence d'une réaction entre le liquide et le creuset en platine, et (2) cristallisation de type péritectique. L'utilisation d'un creuset en or et des essais de tirage par LHPG ont permis de réfuter la première hypothèse. Des essais de croissance réalisés avec un faible gradient thermique axial et avec une faible vitesse de tirage ont alors permis de valider l'hypothèse d'une cristallisation de type péritectique. L'utilisation combinée d'un chauffage du creuset par résistivité et par laser IR, mise au point au cours de ce travail, a permis d'obtenir une fibre incolore et transparente avec une vitesse de tirage de 0,15mm/h obtenue après modification des paramètres du logiciel de pilotage du four de croissance. Ce résultat confirme bien la cristallisation péritectique, liée à l'écart de composition du liquide par rapport à la stœchiométrie du composé. Il est donc possible d'obtenir des fibres cristallines de BZBO transparentes et incolores. Il reste cependant à optimiser le tirage pour obtenir des cristaux exempts de défauts dont les propriétés optiques seront alors étudiées.

En ce qui concerne LBGO, la croissance directe de ce type de matériau à partir du liquide par la méthode de la micro-goutte pendante est impossible à cause de sa viscosité trop importante. Ainsi, la recherche d'un flux pour diminuer la viscosité a été entreprise. La

bibliographie indiquant que LiF était adapté à la croissance des borates, le diagramme de phases binaire LBGO-LiF a été étudié. LBGO forme un eutectique avec LiF à 760°C et son large domaine de cristallisation indique que LiF est un flux potentiellement intéressant. A partir de ce flux, une petite fibre blanche et opaque a alors été obtenue. L'analyse Raman a confirmé que cette fibre correspond bien à LBGO. Cependant, la forte évaporation de LiF a empêché l'obtention de fibres de plus grande longueur. Pour limiter l'évaporation de LiF, de l'oxyde de bore B_2O_3 a alors été ajouté. A partir d'un flux de composition LBGO-50%LiF-10%B $_2$ O $_3$, sous air ou sous balayage d'oxygène, nous avons obtenu des fibres de bonne taille mais blanches et opaques. L'analyse Raman en surface des fibres a confirmé cependant la présence de LBGO. L'imagerie MEB a alors montré la présence de deux zones de compositions différentes qui d'après l'analyse Raman ne correspondent pas à LBGO. L'origine de ces phénomènes a été attribuée à l'inhomogénéité chimique du liquide provoquée par une perturbation de la convection thermo-capillaire permettant l'agitation du mélange, perturbation due à la viscosité très importante du liquide.

L'utilisation d'autres flux basés sur les composés CaF_2 , $LiBO_2$ et des mélanges BaF_2 - B_2O_3 a permis d'obtenir facilement des fibres, la viscosité du liquide étant alors suffisamment réduite. Cependant, les fibres obtenues sont généralement blanches et opaques et leur analyse Raman a montré que ces fibres ne sont pas des fibres LBGO. Il serait intéressant d'en déterminer la composition chimique, la structure et éventuellement les propriétés optiques.

Afin d'examiner la possibilité de « self-flux », la coupe isopléthique LBGO- La_2O_3 du système ternaire B_2O_3 - GeO_2 - La_2O_3 a été partiellement étudiée. Les résultats obtenus montrent que la nappe de liquidus de LBGO est plate dans le domaine de composition étudié. Ce « self-flux » serait donc intéressant. Cependant, des essais de tirage ont montré que la viscosité du liquide était encore trop importante pour obtenir des fibres. Une teneur supérieure en La_2O_3 permettrait peut-être une diminution suffisante de la viscosité et l'obtention de fibres cristallines.

Enfin, pour le fluoroborate de baryum et de calcium (BCBF), nous avons préparé et caractérisé les poudres de BCBF. A partir de celles-ci, nous avons élaboré quelques fibres avec différentes vitesses de tirage. Là encore, la viscosité élevée du liquide a rendu les tirages très difficiles. D'autre part, une réaction entre le liquide et le creuset a conduit à des fibres opaques et de couleur très foncée et souvent à la rupture du creuset. La caractérisation de ces fibres par microscopie électroniques et microanalyse EDS a montré la présence de différents

phases et confirmé l'existence d'une réaction entre le liquide du matériau source et le creuset peut-être liée à l'utilisation d'un chauffage du creuset par résistivité. Des essais dans un four de croissance chauffé par induction ou par LHPG seraient alors à envisager.

Les travaux réalisés au cours de cette thèse sont exploratoires et ont permis d'obtenir des fibres de matériaux encore jamais tirés sous cette forme. La croissance de ces matériaux s'est révélée difficile, mais a permis de dégager des axes de travail qui devraient permettre d'optimiser les conditions de tirage afin d'obtenir des fibres de taille convenable, transparentes et de bonne qualité cristalline. Les perspectives d'évolution de ce travail concernent les trois matériaux étudiés. Les recherches futures devraient donc être focalisées principalement sur l'optimisation du tirage de BZBO, l'étude des propriétés optiques des fibres obtenues et sur l'amélioration des flux LBGO-LiF-B₂O₃ et LBGO-La₂O₃ pour l'obtention de fibres de LBGO.

Résumé

L'intérêt des systèmes laser UV compacts à solide ne cesse de s'accroître du fait de leurs nombreuses applications dans différents domaines : stockage optique d'information, micro-usinage, médecine, biologie, science des matériaux ... Cependant, dans les cristaux de type oxyde, l'obtention d'une lumière laser UV ne peut se faire que par conversion de fréquences d'un laser émettant dans le domaine infra-rouge. Dans ces conditions, les efforts de recherche s'orientent vers des cristaux à base de borates du fait de leurs performances, de leur transparence dans l'ultraviolet et de leur résistance à l'endommagement laser. Dans ce cadre, nous avons étudié trois matériaux à base de borate : $\text{Bi}_2\text{ZnB}_2\text{O}_7$ (BZBO), LaBGeO_5 (LBGO) et BaCaBO_3F (BCBF). Des fibres cristallines de borate de zinc et bismuth BZBO ont été élaborées par la technique de la micro-goutte pendante dans différentes conditions afin de tenter de résoudre le problème de la coloration orange-rouge des fibres obtenues lors de travaux antérieurs. La croissance directe des fibres de LBGO à partir du liquide s'est révélée pratiquement impossible à cause de sa viscosité trop importante. La recherche d'un flux a donc été entreprise afin de diminuer la viscosité et permettre d'obtenir des cristaux de bonne qualité et de dimensions exploitables. Pour cela, le diagramme de phases LBGO-LiF a été étudié ainsi qu'une partie de la coupe isopléthique La_2O_3 - LaBGeO_5 dans le système ternaire La_2O_3 - B_2O_3 - GeO_2 afin d'étudier les possibilités de « self flux ». Le tirage des fibres BCBF étant très difficile, la technique de la micro-goutte pendante n'est pas une méthode appropriée, dans sa version actuelle, pour la croissance de ce matériau.

Mots clés: optique non linéaire, micro-goutte pendante (μ -PD), croissance cristalline, matériaux à base de borate, diagramme de phases, spectroscopie Raman

Abstract

The growing interest in compact all-solid state laser sources based on non-linear optical crystals emitting in the UV range is explained by their numerous applications such as photolithography, marking, micromachining, cutting or surgery. The only way to generate an ultraviolet laser light from an oxide crystal is by frequency conversion of a near-infrared source. In these conditions, the research works focus towards borate crystals due to their performance, transparency and resistance to laser damage. In this context, we have studied three borate materials: $\text{Bi}_2\text{ZnB}_2\text{O}_7$ (BZBO), LaBGeO_5 (LBGO) and BaCaBO_3F (BCBF). Several BZBO crystal fibers were pulled under different conditions by micro-pulling down technique, in order to solve the problem of the orange-red color of the obtained fibers in previous works. The direct growth of LBGO fibers from the melt is impossible because of its excessive viscosity. It was then necessary to find a flux to reduce viscosity and provide crystals with good quality and usable dimensions. So, the LBGO-LiF phase diagram was studied and also the isoplethal section La_2O_3 - LaBGeO_5 in the La_2O_3 - B_2O_3 - GeO_2 ternary system to examine the possibility of "self-flux". The growth of BCBF fiber being very difficult, the micro-pulling down technique is not appropriate, in its present version, for the growth of this material.

Key words: Non-linear optics, micro-pulling down, crystal growth, borate materials, phase diagrams, Raman spectroscopy