

UNIVERSITE DE LIMOGES

Faculté des Sciences et Techniques

Ecole Doctorale Science Technologie Santé

Laboratoire Science des Procédés Céramiques et Traitements de Surface  
(SPCTS-UMR6638)

N° 34 – 2004

**THESE**

Pour obtenir le grade de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LIMOGES**

Discipline : Matériaux Céramiques et Traitements de Surface

Présentée et soutenue publiquement par

**Carine LASBRUGNAS**

Le 24 novembre 2004

**Matériaux doubleurs de fréquence : verres et  
vitrocéramiques à base d'oxyde de tellure – élaboration et  
caractérisation.**

Directeurs de Thèse : Jean-Claude CHAMPARNAUD – MESJARD

Philippe THOMAS

**Rapporteurs :**

Jean-Claude BOIVIN, Professeur, Université des Sciences et Technologies de Lille

Evelyne FARGIN, Professeur, Université de Bordeaux I

**Examineurs :**

Jean-Claude CHAMPARNAUD-MESJARD, Professeur, Université de Limoges

Olivier MASSON, Maître de Conférence, Université de Limoges

Thérèse MERLE-MEJEAN, Professeur, IUFM Limoges

Vincent RODRIGUEZ, Maître de Conférence, Université de Bordeaux I

Philippe THOMAS, Directeur de Recherche, CNRS, SPCTS Limoges

**Invité :**

Bernard FRIT, Professeur Honoraire, Université de Limoges

## Remerciements

Ce travail de thèse s'est déroulé au sein du laboratoire Sciences des Procédés Céramiques et de Traitement de Surface (S.P.C.T.S., UMR 6638 CNRS) de l'Université de Limoges dirigé par Monsieur le professeur Jean-François BAUMARD. Je tiens à lui exprimer toute ma gratitude pour m'avoir accueillie au sein de son laboratoire.

Cette thèse, qui a bénéficié d'un soutien financier par la région Limousin, a été réalisée dans le cadre d'une collaboration entre l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (I.C.M.C.B.) et le Laboratoire de Physico-Chimie de la Matière (L.P.C.M.).

Je suis vivement reconnaissante à l'ensemble des membres du jury :

Monsieur Jean-Claude BOIVIN, professeur à l'Université des Sciences et Technologies de Lille, pour l'intérêt qu'il a manifesté à mon travail en acceptant d'être rapporteur ainsi que pour m'avoir fait l'honneur de présider ce jury de thèse.

Madame Evelyne FARGIN, professeur à l'Université de Bordeaux I, pour avoir accepté également de juger mon travail. Evelyne a suivi avec grande attention le déroulement de ce travail et a contribué par ses qualités scientifiques à la réalisation de celui-ci. Je tiens à l'en remercier grandement. Je la remercie également pour son éternelle et contagieuse bonne humeur, son humour et sa gentillesse.

Monsieur Bernard FRIT, professeur honoraire à l'Université de Limoges, pour avoir accepté de faire partie de ce jury.

Monsieur Vincent RODRIGUEZ, maître de conférence à l'Université de Bordeaux I, pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail et pour avoir contribué, par ses compétences et ses conseils en optique non linéaire, à l'avancement de ce travail.

Monsieur Olivier MASSON, maître de conférence à l'Université de Limoges, dont les compétences dans le domaine de la diffraction des rayons X m'ont été d'une aide précieuse.

Madame Thérèse MERLE-MEJEAN, professeur à l'I.U.F.M. de Limoges, qui a su me faire partager sa connaissance de la spectrométrie vibrationnelle.

Monsieur Jean-Claude CHAMPARNAUD-MESJARD, professeur à l'Université de Limoges, pour avoir encadré cette thèse en faisant preuve d'une grande disponibilité, pour l'intérêt mais aussi la confiance qu'il m'a accordée pendant ces trois années.

Monsieur Philippe THOMAS, directeur de recherche au CNRS au laboratoire S.P.C.T.S., pour l'attention avec laquelle il a dirigé cette thèse. Philippe a contribué par ses connaissances scientifiques, ses remarques, ses suggestions, à la réalisation de ce travail. Je tiens également à le remercier pour son enthousiasme et son dynamisme.

Je remercie également tous ceux qui ont participé à cette étude pluridisciplinaire, notamment messieurs F. ADAMIETZ du L.P.C.M. pour son aide et sa patience quant aux mesures d'indices linéaires et de génération de seconde harmonique, M. LAHAYE de l'I.C.M.C.B. qui m'a initiée à la microsonde électronique, T. CARDINAL de l'I.C.M.C.B. et B. SOULESTIN du S.P.C.T.S. grâce à qui je maîtrise dorénavant la technique de polissage, M. MANIER pour les magnifiques photos prises par microscopie optique, J-L. BRUNEEL et M. COUZI du L.P.C.M. pour les mesures en diffusion Raman.

Je souhaiterais associer dans mes remerciements tous les membres de l'axe 3, chercheurs, techniciens, secrétaires et étudiants anciens et présents qui ont rendu fort agréable le déroulement de cette thèse grâce à leur bonne humeur communicative et leur soutien dans une ambiance amicale et festive, et plus particulièrement à Sandrine C. (pour nos longues discussions et nos éclats de rire entre deux plongeons) ; Thomas (alias p'tit Tom, mon confident) ; Sandrine P. (pour sa contagieuse bonne humeur) ; Olivier N. (l'ours au cœur tendre) ; Guerric ; Marc (de Bordeaux) ; Asif, Robert, Carmen et Ricardo (pour nos virées nocturnes et diurnes) ; Jean-Richard, Dorra, les inséparables Jenny et Fabien ; Andreja ; Olivier D. ; Maggy ...

Enfin, je voudrais témoigner toute ma reconnaissance et bien plus encore, à ceux qui sont chers à mon cœur, Vincent, mes parents, mon frère, ma famille, mes amis, pour l'amour, le soutien et les encouragements qu'ils m'ont toujours prodigués ... merci infiniment ...

## Résumé

Des études récentes ont montré que les verres à base d'oxyde de tellure présentent des indices non linéaires élevés et que leurs performances sont renforcées, entre autres, par l'ajout d'oxyde de métaux de transition, faisant de ces matériaux des candidats potentiels à des applications « tout optiques » dans le domaine des télécommunications. La découverte d'une génération de seconde harmonique dans les verres pourrait alors favoriser le développement de ces matériaux pour l'intégration dans des systèmes optiques.

Dans ce cadre, nous nous sommes intéressés à l'élaboration et aux caractérisations physico-chimiques (structurales et optiques) des verres et vitrocéramiques de composition molaire 84,15%  $\text{TeO}_2$  – 14,85%  $\text{WO}_3$  – 2%  $\text{SbO}_{1,5}$ . Cette composition était particulièrement intéressante pour cette étude puisqu'il a été possible de faire cristalliser des particules de la phase  $\text{TeO}_2$   $\gamma$  non centrosymétrique et ayant démontrée des propriétés de doublage de fréquence. Après optimisation des conditions de poling thermique, une forte susceptibilité non linéaire d'ordre deux a été mesurée au sein des verres et vitrocéramiques étudiés. Parallèlement, une étude visant à expliquer l'origine de la non linéarité de second ordre au sein de ces matériaux polés, a été entreprise par spectroscopie Raman et microsonde électronique.

Mots clés : - Matériaux tellurites, Verres, Vitrocéramiques, Optique Non Linéaire  
- Diffraction des Rayons X, Diffusion Raman, Spectroscopie d'absorption des rayons X (XANES), Spectroscopie infrarouge, Microsonde électronique  
- Traitement de poling thermique, Génération de Seconde Harmonique, Susceptibilité d'ordre deux

## Abstract

Second harmonic generation in TeO<sub>2</sub> – based thermally poled glasses and glass ceramics.

The increasing interest in materials with non-linear optical properties has been greatly influenced by the important industrial need of « all-optical » devices. Tellurium dioxide-based glasses are very good potential candidates for such applications because of their high linear and non-linear refractive indices. The origin of these properties is attributed to the stereochemical activity of the Te<sup>IV</sup> atoms. These are very often reinforced when elements d<sup>0</sup> such as W<sup>6+</sup> are added. Second harmonic generation in bulk thermally poled glasses offers new opportunities in material research and device development for optics.

Then, the study was about glasses and glass-ceramics with 84,15% TeO<sub>2</sub> – 14,85% WO<sub>3</sub> – 2% SbO<sub>1,5</sub> molar composition. This composition allows to obtain by heating the crystallisation of the non-centrosymmetric metastable  $\gamma$ -TeO<sub>2</sub> phase which presents second harmonic generation. After optimisation of poling conditions, second harmonic signals have been successfully generated for thermally poled glasses and glass-ceramics. Structural and optical characterisations have been undergone before and after poling with the aim of explaining the origin of the second order non-linearity.

Key words : - Tellurite materials, Glasses, Glass-ceramics, Non-Linear Optic  
- X-Ray Diffraction, Raman and infrared Spectroscopies, X-Ray absorption Spectroscopy (XANES), Electron microprobe  
- Thermal poling treatment, Second Harmonic Generation, Second order susceptibility

# Tables des matières

<b>Introduction générale.....</b>	<b>1</b>
<b>Première partie – Bibliographie .....</b>	<b>5</b>
<b>1 Introduction à l'optique non linéaire .....</b>	<b>5</b>
<b>1.1 Rappel sur la polarisation de la matière .....</b>	<b>5</b>
<b>1.2 Définition de l'optique non linéaire.....</b>	<b>6</b>
<b>1.3 Exemple de phénomènes non linéaires.....</b>	<b>10</b>
<b>1.4 Expression mathématique de la non linéarité d'ordre deux .....</b>	<b>12</b>
<b>2 Matériaux présentant des propriétés optiques non linéaires de second ordre .....</b>	<b>15</b>
<b>2.1 Quelques exemples de matériaux.....</b>	<b>15</b>
2.1.1 Les cristaux inorganiques.....	15
2.1.2 Les polymères organiques.....	16
2.1.3 Les verres inorganiques.....	17
<b>2.2 Génération de seconde harmonique dans les matériaux vitreux.....</b>	<b>18</b>
2.2.1 Historique.....	18
2.2.2 Origines supposées de la génération de seconde harmonique dans les verres massiques polés thermiquement.....	19
<b>3 Génération de seconde harmonique dans les verres et vitrocéramiques à base d'oxyde de tellure .....</b>	<b>23</b>
<b>3.1 Généralités sur les verres et vitrocéramiques.....</b>	<b>23</b>
3.1.1 Définition des verres .....	23
3.1.2 Définition des vitrocéramiques .....	25
<b>3.2 Rappel sur les différentes variétés de TeO<sub>2</sub> .....</b>	<b>28</b>
<b>3.3 Rappel sur les différentes coordinations du Te<sup>IV</sup> .....</b>	<b>29</b>
3.3.1 Te <sup>IV</sup> en coordination 4.....	30
3.3.2 Te <sup>IV</sup> en coordination 3+1 .....	31
3.3.3 Te <sup>IV</sup> en coordination 3.....	36
<b>3.4 Génération de seconde harmonique dans les verres polés thermiquement à base d'oxyde de tellure .....</b>	<b>37</b>
<b>3.5 Génération de seconde harmonique dans les vitrocéramiques à base d'oxyde de tellure .....</b>	<b>40</b>
<b>3.6 Choix du système tellurite étudié et objectif de cette étude .....</b>	<b>46</b>
3.6.1 Verres à base de TeO <sub>2</sub> , matériaux pour l'optique non linéaire.....	46
3.6.2 Les verres du système TeO <sub>2</sub> – WO <sub>3</sub> .....	46
3.6.3 Objectif de l'étude.....	47
<b>Deuxième partie – Techniques expérimentales.....</b>	<b>48</b>
<b>1 Les produits de départ.....</b>	<b>48</b>
<b>1.1 Le dioxyde de tellure.....</b>	<b>48</b>
<b>1.2 L'oxyde de tungstène .....</b>	<b>49</b>
<b>1.3 L'oxyde d'antimoine.....</b>	<b>49</b>
<b>2 Conditions de synthèse .....</b>	<b>49</b>
<b>2.1 Préparation des compositions vitreuses .....</b>	<b>49</b>
<b>2.2 Préparation des pastilles vitreuses.....</b>	<b>49</b>
<b>2.3 Elaboration de vitrocéramiques .....</b>	<b>50</b>
<b>3 Méthodes d'analyse .....</b>	<b>51</b>
<b>3.1 Caractérisation structurale : analyse par diffraction des rayons X.....</b>	<b>51</b>
3.1.1 Echantillons pulvérulents .....	51

3.1.2	Pastilles recristallisées .....	51
<b>3.2</b>	<b>Analyse thermique : analyse calorimétrique différentielle .....</b>	<b>52</b>
<b>3.3</b>	<b>Spectroscopie ultraviolet – visible .....</b>	<b>52</b>
<b>3.4</b>	<b>Spectroscopie infrarouge .....</b>	<b>53</b>
<b>3.5</b>	<b>Méthodes de diffusion Raman .....</b>	<b>53</b>
3.5.1	Principe de l'effet Raman .....	53
3.5.2	Conditions d'enregistrement .....	55
<b>3.6</b>	<b>Spectroscopie d'absorption des rayons X .....</b>	<b>56</b>
3.6.1	Le principe de l'analyse .....	56
3.6.2	L'appareillage .....	58
3.6.3	Le traitement des données XANES .....	60
3.6.4	Mise en forme des échantillons .....	60
<b>3.7</b>	<b>Microanalyse par spectrométrie des rayons X .....</b>	<b>61</b>
3.7.1	Principe de la sonde à spectrométrie de rayons X .....	61
3.7.2	Description de l'appareillage .....	61
3.7.3	Conditions d'enregistrement .....	64
<b>3.8</b>	<b>Mesures des propriétés optiques non linéaires .....</b>	<b>65</b>
3.8.1	Mesures des indices linéaires .....	66
3.8.2	Mesure de la génération de seconde harmonique .....	68

### **Troisième partie – Le système vitreux étudié : $\text{TeO}_2 - \text{WO}_3$ .....**

<b>1</b>	<b>Rappels bibliographiques sur le système <math>\text{TeO}_2 - \text{WO}_3</math> .....</b>	<b>84</b>
1.1	Etude du système à l'équilibre .....	85
1.2	Etude du système hors équilibre .....	86
1.2.1	Caractéristiques physiques .....	86
1.2.2	Cristallisation des verres .....	94
<b>2</b>	<b>Choix de la composition molaire 84,15% <math>\text{TeO}_2 - 14,85\% \text{WO}_3 - 2\% \text{SbO}_{1,5}</math> .....</b>	<b>98</b>
2.1	Propriétés d'optique non linéaire .....	98
2.1.1	Comparaison de la susceptibilité non linéaire d'ordre trois entre différents verres tellurites .....	98
2.1.2	Relation entre les susceptibilités non linéaires de second et de troisième ordre .....	101
2.2	Cristallisation de phases non centrosymétriques .....	102
2.2.1	Cristallisation de phases non centrosymétriques au sein des verres du système $\text{TeO}_2 - \text{WO}_3$ .....	102
2.2.2	Vérification des propriétés non linéaires d'ordre deux des phases $\text{TeO}_2 \alpha$ et $\text{TeO}_2 \gamma$ .....	103
2.3	Conclusions .....	107
<b>3</b>	<b>Caractéristiques physiques et thermiques du verre de composition 84,15% <math>\text{TeO}_2 - 14,85\% \text{WO}_3 - 2\% \text{SbO}_{1,5}</math> .....</b>	<b>109</b>
3.1	Caractéristiques physiques .....	109
3.2	Caractéristiques thermiques .....	112

### **Quatrième partie – Etude des vitrocéramiques 84,15% $\text{TeO}_2 -$**

### **14,85% $\text{WO}_3 - 2\% \text{SbO}_{1,5}$ .....**

<b>1</b>	<b>Les traitements thermiques .....</b>	<b>116</b>
1.1	Rappels bibliographiques .....	116
1.2	Essais de différents traitements thermiques .....	117
<b>2</b>	<b>Spectroscopie ultraviolet – visible – proche infrarouge .....</b>	<b>123</b>
<b>3</b>	<b>Diffraction des rayons X .....</b>	<b>125</b>
<b>4</b>	<b>Diffusion Raman .....</b>	<b>128</b>
4.1	Les références cristallisées .....	129
4.2	Les vitrocéramiques .....	134
4.3	Discussion .....	137
<b>5</b>	<b>Spectroscopie d'absorption des rayons X (XANES) .....</b>	<b>137</b>

<b>5.1</b>	<b>Etude XANES au seuil <math>L_{III}</math> de l'atome de tellure (4341 eV)</b> .....	<b>139</b>
5.1.1	Conditions d'enregistrement .....	139
5.1.2	Traitement des données .....	139
5.1.3	Les phases de références .....	140
5.1.4	Résultats et discussion.....	140
<b>5.2</b>	<b>Etude de l'environnement de l'atome de tungstène</b> .....	<b>142</b>
5.2.1	Conditions d'enregistrement .....	142
5.2.2	Traitements des données .....	143
5.2.3	Les phases de références .....	144
5.2.4	Résultats et discussion.....	147
<b>5.3</b>	<b>Conclusions</b> .....	<b>149</b>
<b>6</b>	<b><i>Etude de l'orientation des cristallites au sein de la matrice vitreuse étudiée par diffraction des rayons X</i></b> .....	<b>151</b>
<b>7</b>	<b><i>Conclusions</i></b> .....	<b>156</b>

**Cinquième partie – Mise en évidence du phénomène de GSH au sein des verres et vitrocéramiques 84,15%  $TeO_2$  – 14,85%  $WO_3$  – 2%  $SbO_{1,5}$** ..... 160

<b>1</b>	<b><i>Traitement de poling thermique et génération de seconde harmonique pour le verre étudié</i></b> .....	<b>161</b>
1.1	Indices de réfraction linéaires.....	161
1.2	Optimisation des conditions de poling .....	163
1.3	Traitement de depoling.....	168
1.4	Stabilité du signal de seconde harmonique dans le temps.....	169
<b>2</b>	<b><i>Caractérisations des verres polés</i></b> .....	<b>170</b>
2.1	Microscopie optique.....	170
2.2	Spectroscopie ultraviolet – visible – proche infrarouge.....	171
2.3	Diffraction des rayons X.....	173
2.4	Diffusion Raman .....	174
2.5	Microanalyse par spectrométrie des rayons X.....	177
<b>3</b>	<b><i>Evolution du signal de seconde harmonique au sein des verres polés en fonction du polissage</i></b> .....	<b>182</b>
3.1	Polissage de la surface cathodique.....	182
3.2	Polissage de la surface anodique.....	184
<b>4</b>	<b><i>Génération de seconde harmonique au sein des vitrocéramiques</i></b> .....	<b>185</b>
4.1	Introduction et rappel.....	185
4.2	Résultats.....	187
<b>5</b>	<b><i>Discussion – conclusion</i></b> .....	<b>189</b>
5.1	Discussion .....	189
5.2	Conclusions hypothétiques sur l'origine de la génération de seconde harmonique...	192

**Conclusion générale**..... 196

**Annexes**..... 202

**Références bibliographiques** .....

## Listes des tableaux

Tableau 1. Principaux phénomènes linéaires et non linéaires et quelques applications .....	12
Tableau 2. Valeurs des coefficients non linéaires d'ordre deux $d_{il}$ de quelques cristaux usuels (mesures réalisées à la longueur d'onde de 1064 nm) [6, 8]. .....	15
Tableau 3. Données cristallographiques relatives aux diverses variétés polymorphiques de $\text{TeO}_2$ .....	29
Tableau 4. Valeurs du coefficient non linéaire d'ordre deux $d_{33}$ pour différentes conditions de poling thermique .....	40
Tableau 5. Caractéristiques de quelques monochromateurs disponibles sur le poste EXAFS IV.....	58
Tableau 6. Quelques valeurs de longueurs de cohérence dans les cristaux usuels [8] .....	80
Tableau 7. Etendue du domaine vitreux au sein du système $\text{TeO}_2 - \text{WO}_3$ suivant différents auteurs .....	87
Tableau 8. Masse volumique des verres du système $\text{TeO}_2 - \text{WO}_3$ déterminée par différents auteurs.....	88
Tableau 9. Indice de réfraction des verres du système $\text{TeO}_2 - \text{WO}_3$ suivant les auteurs .....	89
Tableau 10. Température de transition vitreuse des verres du système $\text{TeO}_2 - \text{WO}_3$ selon différents auteurs.....	89
Tableau 11. Indice de réfraction, masse volumique et couleur des verres préparés au laboratoire (*) Pour ces compositions, les échantillons vitreux sont élaborés par hypertrempe : la réalisation de pastilles pour la mesure d'indice de réfraction n'a pas été possible. ....	90
Tableau 12. Températures caractéristiques (température de transition vitreuse $T_g$ , température de première cristallisation $T_c$ , température de transformation de phase $T_t$ ) du verre de composition molaire 84,15% $\text{TeO}_2 - 14,85\% \text{WO}_3 - 2\% \text{SbO}_{1,5}$ .....	118
Tableau 13. Résultats de recristallisation de quelques verres selon les différents traitements thermiques appliqués.....	119
Tableau 14. Conditions d'acquisition des données XANES au seuil $L_{III}$ de l'atome de Te .....	139
Tableau 15. Conditions d'enregistrement des données XANES au seuil $L_{III}$ de l'atome de W (10207 eV).....	143
Tableau 16. Conditions d'enregistrement des données XANES au seuil $L_I$ de l'atome de W (12100 eV).....	143
Tableau 17. Références cristallisées à base d'oxyde de tungstène .....	144
Tableau 18. Caractéristiques de certaines vitrocéramiques selon différents traitements thermiques .....	158
Tableau 19. Indices linéaires $n_0$ à 532 et 1064 nm et longueur de cohérence $L_c$ du verre de composition molaire 84,15% $\text{TeO}_2 - 14,85\% \text{WO}_3 - 2\% \text{SbO}_{1,5}$ .....	162
Tableau 20. Résultats des simulations des franges de Maker en fonction de la température et du temps de poling .....	164
Tableau 21. Pourcentages des différents atomes constituant le verre 84,15% $\text{TeO}_2 - 14,85\% \text{WO}_3 - 2\% \text{SbO}_{1,5}$ , obtenus par le calcul et par analyse par microsonde électronique en mode WDS (les écarts types sont donnés entre parenthèses).....	178
Tableau 22. Pourcentages des différents atomes présents sur la surface en contact avec l'anode et celle en contact avec la cathode du verre polé 84,15% $\text{TeO}_2 - 14,85\% \text{WO}_3 - 2\% \text{SbO}_{1,5}$ , pour différentes conditions de poling (les écarts types sont donnés entre parenthèses) .....	179
Tableau 23. Conversion entre système S.I. et système C.G.S.....	202

## Listes des figures

Figure 1. Atome d'hydrogène en l'absence (a) et en présence (b) un champ électrique [1] .....	6
Figure 2. (a) Représentation schématique du doublage de fréquence. (b) Diagramme de niveau d'énergie décrivant la génération de seconde harmonique [3] .....	9
Figure 3. Première expérience d'optique non linéaire [6] .....	10
Figure 4. Orientation d'un film par effet Corona .....	16
Figure 5. Représentation schématique de la distribution du champ électrique à l'intérieur du verre : (a) sous l'action du champ électrique externe pendant le traitement de poling thermique, (b) après poling (champ électrique externe éteint et électrodes retirées) .....	21
Figure 6. Représentations schématiques (a) de l'état cristallin et (b) de l'état vitreux .....	24
Figure 7. Variation du volume spécifique d'un verre et d'un cristal en fonction de la température .....	24
Figure 8. Traitement thermique typique nécessaire à l'élaboration de vitrocéramiques, montrant les paliers de nucléation et de croissance (plus de paliers peuvent être nécessaires pour acquérir une structure ou une propriété particulière) [48, 49].....	26
Figure 9. Schéma de procédure expérimentale donné par ATD : traitement thermique de nucléation à une température $T_N$ pour un temps $t_N$ suivi d'un traitement thermique de croissance à une température $T_G$ pour un temps $t_G$ [51] .....	28
Figure 10. Représentation schématique de la bipyramide trigonale $TeO_4E$ .....	30
Figure 11. Projection dans le plan $xOy$ de la structure de $TeO_2 \alpha$ (les flèches indiquent la direction des paires libres) .....	31
Figure 12. Représentation schématique du disphénoïde déformé $TeO_{3+1}E$ .....	32
Figure 13. Environnement de l'atome de tellure dans $TeO_2 \gamma$ (la flèche indique la direction de la paire libre E).....	34
Figure 14. Représentation du polyèdre déformé de $TeO_{3+1}E$ (la flèche indique la direction de la paire libre E) .....	34
Figure 15. Représentation tridimensionnelle de l'enchaînement $TeO_{3+1}E$ dans $TeO_2 \gamma$ .....	35
Figure 16. Représentation des deux chaînes correspondant aux parties grisées de la figure 15 dans $TeO_2 \gamma$ .....	35
Figure 17. Représentation schématique de la pyramide trigonale $TeO_3E$ .....	36
Figure 18. Franges de Maker de la vitrocéramique transparente KNTM ainsi que du verre précurseur .....	43
Figure 19. Franges de Maker de la vitrocéramique transparente KNTM polée thermiquement. Le faisceau laser est irradié sur la surface de l'échantillon en contact avec la cathode (a) ou en contact avec l'anode (b) lors du traitement de poling. ....	44
Figure 20. Phénomènes de la diffusion élastique et inélastique .....	54
Figure 21. Phénomène de diffusion en fonction de nombre d'onde ( $cm^{-1}$ ) .....	55
Figure 22. Allure d'un spectre d'absorption des rayons X.....	57
Figure 23. Schéma de l'appareillage de la microsonde des rayons X.....	62
Figure 24. Schéma du spectromètre à dispersion de longueur d'onde (WDS) .....	63

Figure 25. Incidence de Brewster .....	67
Figure 26. Vu d'ensemble du montage du poling thermique ainsi que les appareils de contrôle (alimentation haute tension (V), régulateur de température (T), jauge de vide secondaire (P)) .....	69
Figures 27.a et b. Photographies du contact anode – échantillon – cathode .....	71
Figure 28. Photographie de la cellule de poling.....	71
Figure 29. Illustration des polarisations s et p du champ électrique de l'onde fondamentale incidente et de l'onde harmonique transmise [110, 111].....	73
Figure 30. Propagation des ondes fondamentale et harmoniques (libre et forcée) dans le milieu non linéaire ..	75
Figure 31. Représentation des franges de Maker .....	79
Figure 32. Variation de l'intensité de l'onde de seconde harmonique en fonction du rapport L/Lc .....	80
Figure 33. Diagrammes d'interférences de seconde harmonique transmis et réfléchis expérimentaux (points) et calculés (traits) selon le modèle cité dans le texte, d'une plaquette de quartz $\alpha$ orientée (épaisseur 500 $\mu\text{m}$ ), en transmission et réflexion. La polarisation linéaire de l'onde fondamentale à 1064 nm est à 90°(s), 60° ou 30° du plan d'incidence (horizontal) et le signal GSH transmis ou réfléchi à 532 nm est analysé avec un polariseur linéaire à 90°(s), 60°, 30° ou 0° (p) du plan d'incidence [116].....	81
Figure 34. Schéma du montage expérimental de mesure de la génération de seconde harmonique en transmission et en réflexion .....	83
Figure 35. Photographie du montage expérimental de mesure de la génération de seconde harmonique.....	83
Figure 36. Diagramme de phases à l'équilibre du système $\text{TeO}_2 - \text{WO}_3$ .....	85
Figure 37. Courbes de DSC d'échantillons vitreux ou semi-vitreux de composition molaire (100-x) $\text{TeO}_2 - x \text{WO}_3$ en fonction de la teneur en oxyde de tungstène .....	92
Figure 38. Evolution des températures de transition vitreuse $T_g$ et de cristallisation $T_c$ des verres du système $\text{TeO}_2 - \text{WO}_3$ en fonction de la teneur en oxyde de tungstène .....	93
Figure 39. Diagrammes de diffraction des rayons X à diverses températures du verre de composition 97,5% $\text{TeO}_2 - 2,5\% \text{WO}_3$ (porte – échantillon chauffant en Pt) .....	95
Figure 40. Diagrammes de diffraction des rayons X à diverses températures du verre de composition 95% $\text{TeO}_2 - 5\% \text{WO}_3$ (porte – échantillon chauffant en Pt).....	96
Figure 41. Diagrammes de diffraction des rayons X à diverses températures du verre de composition 85% $\text{TeO}_2 - 15\% \text{WO}_3$ (porte – échantillon chauffant en Pt).....	97
Figure 42. Susceptibilité non linéaire d'ordre trois $\chi^{(3)}$ de quelques composés binaires et ternaires à base d'oxyde de tellure (valeurs données pour une longueur d'onde de mesure $\lambda = 0,8 \mu\text{m}$ ).....	99
Figure 43. Oscillogrammes des différents échantillons pulvérulents : (a) $\text{LiNbO}_3$ (atténuation d'un facteur 100), (b) $\text{TeO}_2 \gamma$ (atténuation d'un facteur 100), (c) $\text{TeO}_2 \alpha$ , (d) carte infrarouge (phosphorescence) .....	106
Figure 44. Spectre de transmission ultraviolet – visible – proche infrarouge du verre de composition 84,15% $\text{TeO}_2 - 14,85\% \text{WO}_3 - 2\% \text{SbO}_{1,5}$ (mesure réalisée sur une pastille de 0,5 mm d'épaisseur).....	111
Figure 45. Spectre de transmission ultraviolet – visible du verre de composition 84,15% $\text{TeO}_2 - 14,85\% \text{WO}_3 - 2\% \text{SbO}_{1,5}$ (mesure réalisée sur une pastille de 0,5 mm d'épaisseur) .....	111
Figure 46. Courbe de DSC du verre de composition 84,15% $\text{TeO}_2 - 14,85\% \text{WO}_3 - 2\% \text{SbO}_{1,5}$ .....	112

Figure 47. Diagrammes de diffraction des rayons X à diverses températures du verre de composition 84,15% $\text{TeO}_2$ – 14,85% $\text{WO}_3$ – 2% $\text{SbO}_{1,5}$ (porte – échantillon chauffant en Pt).....	114
Figure 48. Evolution de la transparence des vitrocéramiques en fonction du traitement appliqué : (a) verre non recristallisé ; (b) TT1, verre recuit à 360°C, 160h ; (c) TT8, verre recuit à 350°C, 24h puis à 380°C, 5h ; (d) TT2, verre recuit à 370°C, 72h ; (e) TT3, verre recuit à 380°C, 10h ; (f) TT9, verre recuit à 345°C, 24h puis à 390°C, 15h.....	120
Figure 49. Photographies par microscopie optique (grossissement x 40) en lumière normale pour (a)-(b)-(c)-(d) et en lumière polarisée pour (e), en surface des vitrocéramiques obtenues à partir des traitements thermiques suivants : (a) TT1, 360°C, 160h ; (b) TT7, 345°C, 1h puis 355°C, 360h ; (c) et (e) TT8, 350°C, 24h puis 380°C, 5h ; (d) TT3, 380°C, 10h.....	121
Figure 50. Spectres de transmission ultraviolet – visible – proche infrarouge : (a) du verre originel (0,5 mm d'épaisseur) ; (b)-(c)-(d) des vitrocéramiques TT8 (0,5 mm d'épaisseur), TT3 (1 mm d'épaisseur) et TT10 (1 mm d'épaisseur) respectivement.....	123
Figure 51. Spectres de transmission ultraviolet – visible : (a) du verre originel (0,5 mm d'épaisseur) ; (b)-(c)-(d) des vitrocéramiques TT8 (0,5 mm d'épaisseur), TT3 (1 mm d'épaisseur) et TT10 (1 mm d'épaisseur) respectivement.....	124
Figures 52.a et b. Diagrammes de diffraction de rayons X sur pastilles, selon différents traitements thermiques à un seul palier : (a) verre, (b) TT1, (c) TT2, (d) TT3, (e) TT5.....	126
Figure 53. Diagrammes de diffraction de rayons X sur pastilles, selon différents traitements thermiques à deux paliers : (a) verre, (b) TT6, (c) TT7, (d) TT8, (e) TT10.....	126
Figure 54. Les différents polyèdres du tellure envisageables, $\text{TeO}_4$ (bipyramide trigonale), $\text{TeO}_{3+1}$ (disphénoïde déformé) et $\text{TeO}_3$ (pyramide trigonale).....	129
Figure 55. Spectres de diffusion Raman d'un verre pur de $\text{TeO}_2$ et des variétés $\gamma$ et $\alpha$ de $\text{TeO}_2$ .....	130
Figure 56. Spectre de diffusion Raman de la variété $\text{WO}_3 \gamma$ .....	133
Figure 57. Spectres de diffusion Raman de la phase $\text{Tl}_2\text{TeO}_3$ .....	133
Figure 58. Spectres de diffusion Raman : (a) du verre originel de composition 84,15% $\text{TeO}_2$ – 14,85% $\text{WO}_3$ – 2% $\text{SbO}_{1,5}$ , (b)-(c) de la vitrocéramique TT3 selon une focalisation : (b) dans la matrice vitreuse, (c) sur les cristallites de surface ( $\text{TeO}_2 \alpha$ ) (les spectres (b) et (c) sont également obtenus pour le verre recristallisé TT7).....	135
Figure 59. Spectres de diffusion Raman : (a) du verre originel de composition 84,15% $\text{TeO}_2$ – 14,85% $\text{WO}_3$ – 2% $\text{SbO}_{1,5}$ , (b)-(c)-(d) de la vitrocéramique TT8 selon une focalisation : (b) dans la matrice vitreuse, (c)-(d) sur les cristallites de surface (respectivement $\text{TeO}_2 \alpha$ et $\text{TeO}_2 \gamma$ ) (les spectres (b)-(c)-(d) sont également obtenus pour la vitrocéramique TT2) (seuls les spectres (b) et (d) sont obtenus pour la vitrocéramiques TT1).....	135
Figure 60. Spectres XANES au seuil $L_{III}$ de l'atome de Te des verres, vitrocéramiques et références cristallisées $\text{TeO}_2 \alpha$ et $\text{Tl}_2\text{TeO}_3$ , normalisés à 80 eV après le seuil.....	141
Figure 61. Spectres XANES au seuil $L_{III}$ de l'atome de Te des verres, vitrocéramiques et références cristallisées $\text{TeO}_2 \alpha$ et $\text{Tl}_2\text{TeO}_3$ , normalisés au creux du pré-pic (4349,89 eV).....	141

Figure 62. Spectres XANES au seuil $L_{III}$ de l'atome de W des références cristallisées $BaWO_4$ , $PbWO_4$ , $WO_3$ $\gamma$ et $Li_2W_2O_7$ , normalisés à 80 eV au-delà du seuil d'absorption (10287 eV).....	145
Figures 63.a et b. Spectres XANES au seuil $L_I$ de l'atome de W des références cristallisées $BaWO_4$ , $PbWO_4$ , $WO_3$ $\gamma$ et $Li_2W_2O_7$ , normalisés : (a) à 80 eV au-delà du seuil d'absorption (12180 eV) et (b) au creux du pré-pic (12112,3 eV).....	147
Figure 64. Spectres XANES au seuil $L_{III}$ de l'atome de W du verre non traité originel et des vitrocéramiques, normalisés à 80 eV au-delà du seuil d'absorption (10287 eV).....	148
Figure 65. Spectres XANES au seuil $L_I$ de l'atome de W du verre non traité originel et des vitrocéramiques, normalisés à 80 eV au-delà du seuil d'absorption (12180 eV).....	150
Figure 66. Spectres XANES au seuil $L_I$ de l'atome de W du verre non traité originel et des vitrocéramiques, normalisés au creux du pré-pic (12112,3 eV).....	150
Figure 67. Diagrammes de diffraction des rayons X sur pastilles : (a) du verre originel, (b)-(c)-(d)-(e) des vitrocéramiques selon les traitements thermiques respectifs (b) 370°C, 15 h; (c) 380°C, 5 h; (d) 390°C, 2 h; (e) 360°C, 160 h (TT1) (montage Bragg – Brentano).....	151
Figure 68. Allure de la « rocking curve » obtenue pour la vitrocéramique TT1 (360°C, 160 h).....	153
Figure 69. Schéma simplifié du montage en diffraction asymétrique.....	154
Figures 70.a et b. Variation de l'intensité réfléchiée en fonction de l'angle d'incidence $\theta$ à (a) 532 nm et (b) 1064 nm (configuration pp) pour le verre de composition molaire 84,15% $TeO_2$ – 14,85% $WO_3$ – 2% $SbO_{1,5}$ .....	162
Figures 71.a et b. Franges de Maker du verre 84,15% $TeO_2$ – 14,85% $WO_3$ – 2% $SbO_{1,5}$ polé ( $T = 280^\circ C$ , $U = 4,5$ kV, $\tau = 20$ min), selon une polarisation (a) pp et (b) sp.....	167
Figures 72.a et b. Franges de Maker du verre 84,15% $TeO_2$ – 14,85% $WO_3$ – 2% $SbO_{1,5}$ polé ( $T = 280^\circ C$ , $U = 4,5$ kV, $\tau = 1$ h), selon une polarisation (a) pp et (b) sp.....	167
Figures 73.a et b. Franges de Maker du verre 84,15% $TeO_2$ – 14,85% $WO_3$ – 2% $SbO_{1,5}$ polé ( $T = 280^\circ C$ , $U = 4,5$ kV, $\tau = 2$ h), selon une polarisation (a) pp et (b) sp.....	167
Figure 74. Cinétique de depoling du verre polé thermiquement 84,15% $TeO_2$ – 14,85% $WO_3$ – 2% $SbO_{1,5}$ pour différentes températures.....	168
Figures 75.a et b. Photographies du verre 84,15% $TeO_2$ – 14,85% $WO_3$ – 2% $SbO_{1,5}$ : (a) avant poling; (b) après poling ( $T = 295^\circ C$ , $U = 4,5$ kV, $\tau = 2$ h).....	170
Figures 76.a et b. Images en microscopie optique (objectif x 50) de l'endommagement des verres selon les conditions de poling thermique suivantes : (a) $T = 265^\circ C$ , $U = 4,5$ kV, $\tau = 8$ h; (b) $T = 295^\circ C$ , $U = 4,5$ kV, $\tau = 2$ h.....	171
Figure 77. Spectres de transmission ultraviolet – visible – proche infrarouge du verre 84,15% $TeO_2$ – 14,85% $WO_3$ – 2% $SbO_{1,5}$ (500 $\mu m$ d'épaisseur) : (a) avant poling; (b)-(c) après poling ( $T = 295^\circ C$ , $U = 4,5$ kV, $\tau = 2$ h) respectivement avant et après polissage de la surface cathodique (20 $\mu m$ ).....	172
Figure 78. Spectres de transmission ultraviolet – visible du verre 84,15% $TeO_2$ – 14,85% $WO_3$ – 2% $SbO_{1,5}$ (500 $\mu m$ d'épaisseur) : (a) avant poling (500 $\mu m$ ); (b)-(c) après poling ( $T = 295^\circ C$ , $U = 4,5$ kV, $\tau = 2$ h) respectivement avant et après polissage de la surface cathodique (20 $\mu m$ ).....	172

Figure 79. Diagrammes de diffraction des rayons X sur pastille (a) avant poling et (b) après poling ( $T = 300^{\circ}\text{C}$ , $U = 4,5\text{ kV}$ , $\tau = 1\text{ h}$ ).....	173
Figure 80. Spectres de diffusion Raman du verre $84,15\% \text{ TeO}_2 - 14,85\% \text{ WO}_3 - 2\% \text{ SbO}_{1,5}$ enregistrés : (a) avant poling ; (b) et (c) après poling ( $T = 295^{\circ}\text{C}$ , $U = 4,5\text{ kV}$ , $\tau = 2\text{ h}$ ) du côté de l'anode et du côté de la cathode, respectivement.....	176
Figure 81. Spectres de diffusion Raman du verre $84,15\% \text{ TeO}_2 - 14,85\% \text{ WO}_3 - 2\% \text{ SbO}_{1,5}$ enregistrés : (a) avant poling ; (b) et (c) après poling ( $T = 295^{\circ}\text{C}$ , $U = 4,5\text{ kV}$ , $\tau = 2\text{ h}$ ) du côté de la cathode, respectivement avant polissage et après repolissage ( $20\ \mu\text{m}$ ).....	176
Figure 82. Courbe d'évolution du pourcentage atomique de sodium à travers la tranche du verre polé ( $T = 250^{\circ}\text{C}$ , $U = 4,5\text{ kV}$ , $\tau = 8\text{ h}$ ).....	180
Figure 83. Courbe d'évolution du pourcentage atomique de sodium à travers la tranche du verre polé ( $T = 295^{\circ}\text{C}$ , $U = 4,5\text{ kV}$ , $\tau = 30\text{ min}$ ).....	181
Figures 84.a et b. Images en microscopie optique (objectif x 50) du verre $84,15\% \text{ TeO}_2 - 14,85\% \text{ WO}_3 - 2\% \text{ SbO}_{1,5}$ polé ( $T = 295^{\circ}\text{C}$ , $U = 4,5\text{ kV}$ , $\tau = 2\text{ h}$ ), (a) avant polissage, (b) après polissage de la surface cathodique (sur $5\ \mu\text{m}$ de profondeur).....	183
Figures 85.a et b. Franges de Maker expérimentales du verre $84,15\% \text{ TeO}_2 - 14,85\% \text{ WO}_3 - 2\% \text{ SbO}_{1,5}$ polé ( $T = 295^{\circ}\text{C}$ , $U = 4,5\text{ kV}$ , $\tau = 2\text{ h}$ ), selon une polarisation (a) pp et (b) sp, en fonction du polissage de la surface cathodique.....	183
Figures 86.a et b. Franges de Maker expérimentales du verre $84,15\% \text{ TeO}_2 - 14,85\% \text{ WO}_3 - 2\% \text{ SbO}_{1,5}$ polé ( $T = 280^{\circ}\text{C}$ , $U = 4,5\text{ kV}$ , $\tau = 1\text{ h}$ ), selon une polarisation (a) pp et (b) sp, en fonction du polissage de la surface anodique.....	184
Figures 87.a et b. Franges de Maker expérimentales des vitrocéramiques $84,15\% \text{ TeO}_2 - 14,85\% \text{ WO}_3 - 2\% \text{ SbO}_{1,5}$ (traitements thermiques à un seul palier) polé ( $T = 280^{\circ}\text{C}$ , $U = 4,5\text{ kV}$ , $\tau = 1\text{ h}$ ), selon une polarisation (a) pp et (b) sp.....	187
Figures 88.a et b. Franges de Maker expérimentales des vitrocéramiques $84,15\% \text{ TeO}_2 - 14,85\% \text{ WO}_3 - 2\% \text{ SbO}_{1,5}$ (traitements thermiques à deux paliers) polé ( $T = 280^{\circ}\text{C}$ , $U = 4,5\text{ kV}$ , $\tau = 1\text{ h}$ ), selon une polarisation (a) pp et (b) sp.....	188
Figures 89.a et b. Evolution du pourcentage atomique de sodium à travers l'épaisseur du verre étudié $84,15\% \text{ TeO}_2 - 14,85\% \text{ WO}_3 - 2\% \text{ SbO}_{1,5}$ polé dans les conditions suivantes : (a) $T = 295^{\circ}\text{C}$ , $U = 4,5\text{ kV}$ , $\tau = 30\text{ min}$ et (b) $T = 250^{\circ}\text{C}$ , $U = 4,5\text{ kV}$ , $\tau = 8\text{ h}$ .....	194
Figures 90.a et b. Evolution du champ électrique interne et du gradient de densité de charges ( $\text{Na}^+$ et $\text{H}^+$ ) à travers l'épaisseur du verre de silice polé à $275^{\circ}\text{C}$ , sous la surface anodique [45] : (a) pour un temps de poling court (40 s), (b) pour un temps de poling plus long (5 min) (le tracé en pointillé correspond au gradient de densité de charges et le tracé en continu au champ électrique interne).....	194
Figure 91. Données cristallographiques de la phase $\text{TeO}_2\ \alpha$ .....	204
Figure 92. Données cristallographiques de la phase $\text{TeO}_2\ \gamma$ .....	205

## Listes des annexes

<i>Annexe 1 : Règles pratiques de conversion entre les systèmes S.I. et C.G.S. (e.s.u.).....</i>	<i>202</i>
<i>Annexes 2 : Tables internationales pour la cristallographie des rayons X – Groupes de symétrie –.....</i>	<i>203</i>

# Introduction générale

Afin de répondre à une demande toujours croissante dans le domaine des radiotélécommunications, de la commutation optique ou du transport ultra – rapide d’informations, de nombreuses recherches ont porté sur le développement de systèmes « tout optique » ou électro – optiques pour la détection, le stockage et le transfert de l’information. Or, les dispositifs électroniques actuels souffrent de leur temps de réponse « long » ( $10^{-9}$  à  $10^{-10}$  s) par rapport à d’autres dispositifs mettant en jeu des phénomènes d’optique non linéaire dont les temps de réponse se mesurent en picosecondes ( $10^{-12}$  s) voire en femtosecondes ( $10^{-15}$  s). Les processus non linéaires mis en œuvre dans ces derniers dispositifs peuvent apporter la possibilité de combiner deux ondes du rayonnement incident pour donner un doublage de fréquence qui est effectivement à la base de nombreuses applications.

Parmi un vaste choix de matériaux optiquement non linéaires (cristaux, polymères, verres, vitrocéramiques ...), les matériaux vitreux sont des candidats potentiellement intéressants en particulier pour la réalisation de systèmes optiques tels que les guides d’onde et les commutateurs ultra rapides, en raison de leur réponse non linéaire élevée, très supérieure à celle des matériaux traditionnels comme la silice, ainsi que de leur faible absorption. Par ailleurs, ces verres présentent des qualités essentielles pour le développement de ces dispositifs : facilité d’élaboration, faible coût contrairement à celui des matériaux cristallins et grande diversité de composition. Or, à priori, l’absence de susceptibilité non linéaire d’ordre deux dans les matériaux vitreux du fait de leur isotropie optique et plus particulièrement de leur caractère centrosymétrique, pourrait empêcher leur utilisation. Cependant, la création d’effets non linéaires de second ordre dans certains verres grâce à la rupture de l’isotropie optique par application de techniques de « poling » (polarisation thermique sous champ électrique, encore appelé poling thermique ou polarisation par irradiation laser, encore appelé poling optique), ouvre la voie à la mise au point de tels dispositifs. Les mécanismes à l’origine de la génération de seconde harmonique (GSH) – soit

en d'autres termes des propriétés de doublage de fréquence – dans les verres, reposent d'une part sur le couplage de la susceptibilité non linéaire d'ordre trois intrinsèque au matériau et le champ statique interne induit dans celui-ci, et d'autre part sur la présence d'entités polaires susceptibles de se réorienter lors du traitement de poling.

Une autre méthode, développée depuis peu, permet également de conférer aux matériaux vitreux une non linéarité optique de second ordre. Il s'agit de réaliser des vitrocéramiques transparentes, c'est-à-dire de cristalliser au sein des verres, par l'intermédiaire de traitements thermiques adaptés, des particules d'une phase non centrosymétrique susceptible de présenter des propriétés non linéaires.

Le propos général de cette thèse s'inscrit donc dans ce contexte et dans le cadre d'une collaboration entre le groupe « Organisation Structurale Multi-échelle des Matériaux » du laboratoire SPCTS de Limoges, le groupe « Matériaux pour l'Optique » de l'institut ICMCB et le groupe « Molécules et Matériaux pour l'Optique Non Linéaire » du laboratoire LPCM de Bordeaux.

Les travaux menés au sein du laboratoire SPCTS depuis plusieurs années se sont focalisés sur les matériaux vitreux et cristallisés à base d'oxyde de tellure et ont notamment permis de mettre en évidence et de caractériser une gamme très étendue de verres présentant des propriétés optiques non linéaires performantes. L'application d'un traitement de poling sur ce type de verres et l'étude de la génération de seconde harmonique résultante constituent donc un développement naturel de ces nouveaux matériaux en vue d'application dans les domaines optoélectroniques.

L'objectif de cette thèse consiste à élaborer des verres et des vitrocéramiques d'un même système à base d'oxyde de tellure, susceptibles de présenter des propriétés optiques non linéaires de second ordre, de caractériser leurs propriétés physico – chimiques puis de réaliser une étude structurale de ces matériaux et enfin de mesurer leurs susceptibilités d'ordre deux induites. La corrélation entre la réponse optique non linéaire d'ordre deux et la structure de ces matériaux pourrait permettre de comprendre et d'expliquer les mécanismes responsables de la non linéarité d'ordre deux dans ces verres tellurites.

Plus précisément, les verres à base d'oxyde de tellure sont très étudiés depuis de nombreuses années de part leurs applications potentielles grâce à l'existence de larges domaines vitreux, leurs basses températures d'élaboration, leurs faibles coefficients d'absorption, leurs larges domaines de transparence mais également en raison de leurs fortes valeurs de susceptibilité non linéaire d'ordre trois qui sont parmi les plus élevées jamais observées au sein des différents verres oxydes connus. L'origine de ces propriétés optiques non linéaires remarquables semble clairement reliée à l'activité stéréochimique intense de la paire électronique libre  $5s^2$  présente sur l'atome de tellure et par conséquent à son hyperpolarisabilité. Il apparaît de plus que les performances de ces verres sont renforcées par l'ajout soit d'oxydes de métaux de transition ( $WO_3$ ,  $Nb_2O_5$  ...), soit d'un deuxième oxyde de métal lourd possédant une paire électronique  $ns^2$  tels  $Tl^+$ ,  $Bi^{3+}$  ...

Notre choix de matériaux s'est porté sur les verres du système  $TeO_2 - WO_3$  essentiellement parce qu'ils présentent des valeurs de susceptibilité d'ordre trois parmi les plus élevées des verres oxydes. Nous avons ensuite opté pour l'étude d'une seule composition molaire 85%  $TeO_2 - 15\% WO_3$ , notamment parce qu'il est possible de faire cristalliser au sein de cette composition vitreuse des particules d'une phase non centrosymétrique, appelée  $TeO_2 \gamma$ , variété métastable de  $TeO_2$  possédant des propriétés de doublage de fréquence.

Il est important de souligner qu'une très faible quantité d'oxyde d'antimoine  $Sb_2O_3$  a été systématiquement ajoutée dans le but d'éclaircir les verres élaborés. Par conséquent, nous nous sommes en fait intéressés à la composition molaire suivante : 84,15%  $TeO_2 - 14,85\% WO_3 - 2\% SbO_{1,5}$ .

Le mémoire s'articule autour de cinq chapitres :

Le premier chapitre est consacré à une description des propriétés optiques non linéaires d'ordre deux et expose également les matériaux susceptibles de présenter cette propriété et plus particulièrement les verres et les vitrocéramiques à base d'oxyde de tellure.

Le deuxième chapitre concerne la description des conditions de synthèse des verres et des vitrocéramiques, ainsi que des techniques et dispositifs expérimentaux utilisés (diffraction des rayons X, spectroscopie vibrationnelle, spectroscopie d'absorption des rayons X,

microsonde électronique, technique de poling, dispositifs de mesures des propriétés non linéaires de second ordre).

Le troisième chapitre porte sur l'analyse par thermodiffraction des rayons X et par calorimétrie différentielle des diagrammes de phases  $\text{TeO}_2 - \text{WO}_3$  à l'équilibre et hors équilibre ainsi que les principales caractéristiques physiques des verres synthétisés. Le choix de la composition molaire 84,15%  $\text{TeO}_2 - 14,85\% \text{WO}_3 - 2\% \text{SbO}_{1,5}$  est clairement expliqué à travers des performances optiques non linéaires remarquables ainsi que la possibilité de faire cristalliser au sein de la matrice vitreuse des particules de la phase non centrosymétrique  $\text{TeO}_2 \gamma$  présentant un signal intense de seconde harmonique. Les caractéristiques physiques et thermiques de ce verre sont finalement décrites.

Le quatrième chapitre développe l'étude des vitrocéramiques à partir de la composition vitreuse 84,15%  $\text{TeO}_2 - 14,85\% \text{WO}_3 - 2\% \text{SbO}_{1,5}$ , en insistant tout d'abord sur les différents traitements thermiques réalisés dans le but d'obtenir des vitrocéramiques transparentes contenant essentiellement des particules de la phase  $\text{TeO}_2 \gamma$ . La ou les phases cristallisées sont alors identifiées par diffraction des rayons X. Enfin, l'étude structurale des verres recristallisés est suivie à la fois par diffusion Raman et par spectroscopie d'absorption des rayons X.

Le dernier chapitre est consacré à l'étude de la génération de seconde harmonique dans les verres de composition 84,15%  $\text{TeO}_2 - 14,85\% \text{WO}_3 - 2\% \text{SbO}_{1,5}$  polés thermiquement et les vitrocéramiques de même composition polées ou non. L'étude des verres polés par diffusion Raman et par microsonde électronique est effectuée dans le but d'appréhender les mécanismes à l'origine de la non linéarité optique de second ordre. La comparaison des valeurs de susceptibilité d'ordre deux entre le verre polé et la vitrocéramique polée ou non permet de dégager quelques conclusions quant à l'effet de la cristallisation au sein d'une matrice vitreuse sur les propriétés de doublage de fréquence.

# Première partie

## Bibliographie

### 1 Introduction à l'optique non linéaire

Depuis l'avènement du laser au début des années 60, les premières études d'optique non linéaire ont suivi de près l'invention et le développement de sources lasers de fortes puissances crêtes et délivrant des impulsions relativement courtes.

#### 1.1 Rappel sur la polarisation de la matière

Dans l'exemple de l'atome d'hydrogène, et en l'absence de champ électrique externe, le centre de masse de l'électron coïncide avec le noyau atomique. Ce couple noyau (charge + q) – électron (charge - q) forme un dipôle électrique permanent caractérisé par son moment dipolaire permanent :

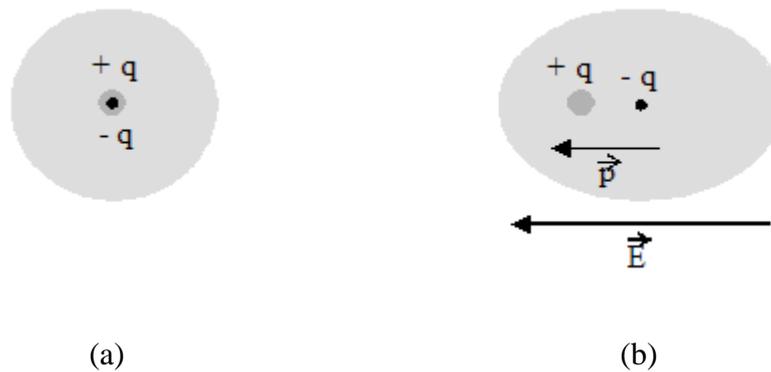
$$\vec{P}_0 = q \vec{r} \quad \text{polarisation statique}$$

où q est la charge et r le rayon atomique.

Pour un atome soumis à un champ électrique E, le dipôle induit s'écrit :

$$\vec{P} = \alpha \vec{E}$$

où  $\alpha$  est la polarisabilité. L'effet de distorsion sur l'orbite électronique (figure 1), par le champ électrique externe E, polarise l'atome et génère ainsi un moment dipolaire électrique p induit dans la direction du champ.



**Figure 1. Atome d'hydrogène en l'absence (a) et en présence (b) un champ électrique [1]**

Les grandeurs que sont la polarisabilité et le moment dipolaire électrique représentent des grandeurs microscopiques. A l'échelle macroscopique pour laquelle la matière est constituée de N atomes ou molécules identiques par unité de volume, le moment dipolaire macroscopique induit se nomme alors « polarisation », et est défini par la relation :

$$\vec{P} = N \langle \vec{p} \rangle = \epsilon_0 \chi^{(1)} \vec{E}$$

Cette relation permet d'introduire la polarisation linéaire P et la susceptibilité diélectrique  $\chi^{(1)}$  du milieu.

## 1.2 Définition de l'optique non linéaire

L'optique non linéaire (ONL) regroupe l'ensemble des phénomènes qui découlent de la modification des propriétés optiques d'un matériau diélectrique sous l'effet d'un rayonnement intense.

Un matériau soumis à l'action d'une onde électromagnétique est le siège d'une polarisation induite qui détermine entièrement la réponse du milieu à l'excitation du rayonnement.

Tant que l'amplitude de l'onde est peu intense, la polarisation macroscopique induite P reste proportionnelle au champ excitateur E et l'onde réémise est alors de même fréquence que l'onde lumineuse fondamentale. La densité de polarisation P s'exprime linéairement en fonction du champ électrique E.

Si l'amplitude de l'onde lumineuse, émise par exemple par un laser, est suffisamment intense pour produire un champ électrique dont l'ordre de grandeur s'approche de celui du champ électrique assurant la cohésion des électrons aux noyaux des atomes ou des molécules, des effets optiques non linéaires dans les milieux diélectriques apparaissent alors. Dans l'approximation d'une réponse purement dipolaire, la polarisation  $\mathbf{P}$  induite du matériau peut être alors développée en fonction des puissances croissantes du champ électrique  $\mathbf{E}(\omega)$  de l'onde lumineuse (développement de Taylor) [2] :

$$\vec{\mathbf{P}} = \vec{\mathbf{P}}^0 + \vec{\mathbf{P}}^1 + \vec{\mathbf{P}}^{nl}$$

- $\vec{\mathbf{P}}^0$  correspond à la polarisation permanente, ou encore appelée polarisation statique, pouvant exister éventuellement sans le rayonnement laser.
- $\vec{\mathbf{P}}^1$  est la polarisation linéaire.
- $\vec{\mathbf{P}}^{nl}$  est la polarisation non linéaire.

La polarisation linéaire s'exprime selon la relation suivante :

$$\vec{\mathbf{P}}^1 = \epsilon_0 \chi^{(1)} \vec{\mathbf{E}}(\omega)$$

- $\epsilon_0$  est la permittivité du vide.
- $\chi^{(1)}$  représente la susceptibilité diélectrique d'ordre 1.
- $\mathbf{E}(\omega)$  correspond au champ électrique qui est fonction de la pulsation  $\omega$ .

La polarisation non linéaire s'exprime comme la somme des polarisations d'ordre  $n$ , où  $n \geq 2$  :

$$\vec{\mathbf{P}}^{nl} = \epsilon_0 (1/2 \chi^{(2)} \vec{\mathbf{E}}^2(\omega) + 1/6 \chi^{(3)} \vec{\mathbf{E}}^3(\omega) + \dots)$$

Les coefficients  $\chi^{(n)}$  représentent les susceptibilités diélectriques d'ordre n : ce sont des tenseurs d'ordre n+1.

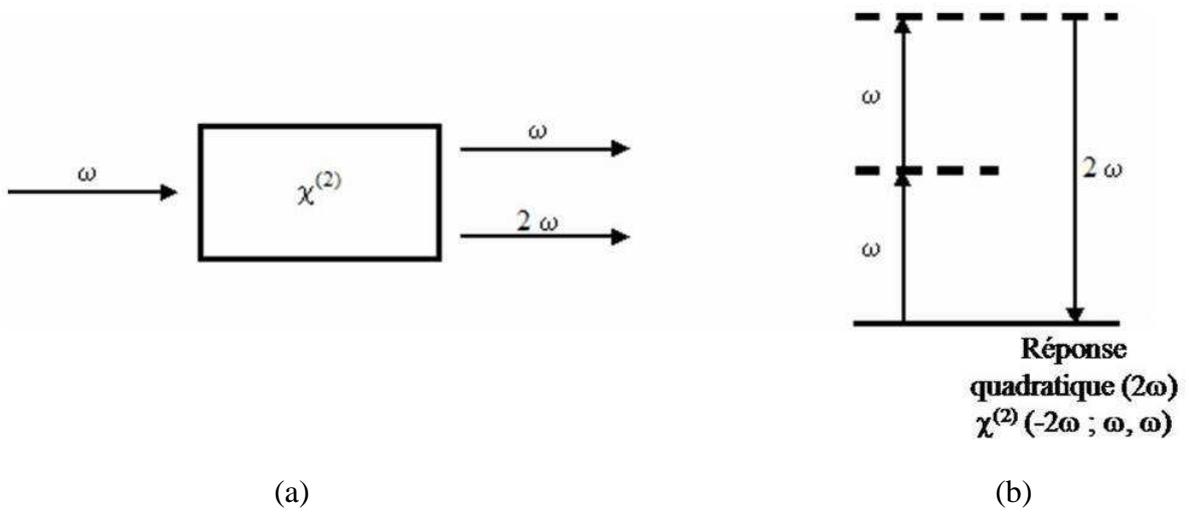
La polarisation totale P induite du matériau s'écrit alors :

$$\vec{\mathbf{P}} = \vec{\mathbf{P}}^0 + \epsilon_0 [\chi^{(1)} \vec{\mathbf{E}}(\omega) + 1/2 \chi^{(2)} \vec{\mathbf{E}}^2(\omega) + 1/6 \chi^{(3)} \vec{\mathbf{E}}^3(\omega) + \dots]$$

- La susceptibilité d'ordre 1,  $\chi^{(1)}$ , fait référence à l'optique linéaire.
- La susceptibilité d'ordre 2,  $\chi^{(2)}$ , décrit la non linéarité quadratique. Aucune polarisation quadratique n'est induite dans les matériaux isotropes optiquement, comme les verres par exemples.
- La susceptibilité d'ordre 3,  $\chi^{(3)}$ , correspond à la non linéarité cubique.

Dans cette étude, nous nous sommes intéressés plus particulièrement aux phénomènes optiques non linéaires quadratiques, qui concernent la polarisation d'ordre 2 et mettent en jeu la susceptibilité non linéaire d'ordre 2,  $\chi^{(2)}$ .

Ce terme non linéaire d'ordre deux,  $\chi^{(2)}$ , correspond au mélange à trois ondes, c'est-à-dire  $\chi^{(2)}(-\omega_3; \omega_1, \omega_2)$ , en respectant la règle de conservation de l'énergie :  $\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$ . De façon plus simple, lorsqu'on parle de mesures optiques en génération de seconde harmonique (réponse optique pure avec  $\omega_1 = \omega_2 = \omega$ ), par exemple, on mesure  $\chi^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega)$ . Ce phénomène non linéaire, appelé génération de seconde harmonique (GSH), permet donc le doublage de fréquence  $\omega$  de l'onde incidente se propageant dans le milieu non linéaire considéré.



**Figure 2. (a) Représentation schématique du doublage de fréquence. (b) Diagramme de niveau d'énergie décrivant la génération de seconde harmonique [3]**

Un autre phénomène peut être à l'origine de la génération de seconde harmonique, dû à l'apparition d'un champ électrique constant  $E(0)$  interne au matériau. Il apparaît alors un terme nouveau :  $\chi^{(3)}(-2\omega ; \omega, \omega, 0) E(0)$ . Dans la relation de la polarisation totale  $P$  induite du matériau, la susceptibilité d'ordre deux s'écrit de ce fait  $\chi_{\text{eff}}^{(2)}$  et s'exprime par la relation :

$$\chi_{\text{eff}}^{(2)} E^2(\omega) = \chi^{(2)}(-2\omega ; \omega, \omega) E^2(\omega) + \chi^{(3)}(-2\omega ; \omega, \omega, 0) E(0)$$

Dans l'approximation dipolaire, et puisque la polarisation et les champs électriques sont des vecteurs polaires, l'opération d'inversion impose que toutes les susceptibilités diélectriques d'ordre pair s'annulent lorsque le matériau possède un centre d'inversion. Ce qui signifie qu'il est impossible d'avoir des effets non linéaires d'ordre deux dans un milieu centrosymétrique ( $\chi^{(2)} = 0$ ). En d'autres termes, la génération de seconde harmonique ne peut avoir lieu que dans des matériaux non centrosymétriques ( $\chi^{(2)} \neq 0$ ), c'est-à-dire ne possédant pas de centre d'inversion. Dans le cas des matériaux cristallins, il existe 32 groupes ponctuels décrivant les classes cristallines possibles et 21 parmi ceux-ci sont non centrosymétriques.

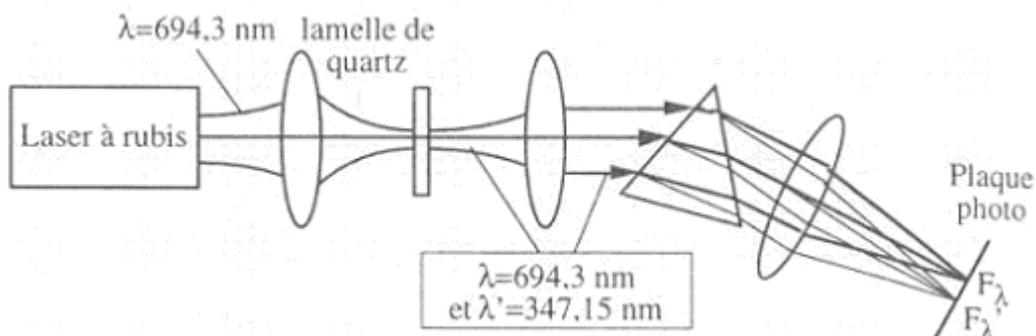
Il est important de noter que différents systèmes d'unités sont communément utilisés en optique non linéaire. Nous nous sommes placés dans le cadre du système d'unités

internationales SI\* et les susceptibilités d'ordre deux et trois,  $\chi^{(2)}$  et  $\chi^{(3)}$ , s'expriment donc en  $m/V$  et  $m^2/V^2$  respectivement. (cf annexe 1, appendice 2 [4]).

### 1.3 Exemple de phénomènes non linéaires

Nous rappelons brièvement dans cette partie les principaux phénomènes non linéaires, en insistant sur le phénomène non linéaire de second ordre et plus particulièrement sur la génération de seconde harmonique qui est le seul effet non linéaire que nous avons mesuré et étudié.

Comme expliqué précédemment, la génération de seconde harmonique permet le doublage de fréquence d'une onde se propageant dans le milieu non linéaire considéré. Les deux ondes fondamentales colinéaires possèdent alors la même fréquence ( $\omega$ ) et s'ajoutent afin de produire un rayonnement cohérent à la fréquence ( $2\omega$ ). La première observation de génération de seconde harmonique a été réalisée par Franken et al [5], peu de temps après l'invention du laser (figure 3). Le faisceau rouge incident à 694,3 nm d'un laser à rubis était focalisé sur une lame mince de quartz où il engendrait un faisceau de seconde harmonique très peu puissant (de l'ordre de  $10^{-4}$  watt) de lumière située dans l'ultraviolet à 347,15 nm.



**Figure 3. Première expérience d'optique non linéaire [6]**

---

\* Annexe 1

L'effet Pockels correspond à un effet électro – optique linéaire où l'indice du matériau est modifié sous l'application d'un champ électrique statique selon la relation [7] :

$$\Delta n = - 1/2 n^3 r E$$

$$\text{avec } r = 2/n^4 \chi^{(2)}_{(-\omega; \omega, 0)}$$

où  $r$  est le coefficient électro – optique et  $n$ , l'indice de réfraction. Cette relation met en évidence le lien entre la réponse électro – optique et la susceptibilité d'ordre 2  $\chi^{(2)}$ . Un matériau présentant un fort indice non linéaire de second ordre est susceptible d'être intégré dans un dispositif optique actif en tant que modulateur ou commutateur optique.

L'effet Kerr correspond à un effet électro – optique non linéaire. Ce phénomène non linéaire d'ordre trois coïncide avec la variation de l'indice de réfraction ( $n$ ) du matériau sous l'effet d'un rayonnement lumineux intense. Dans un matériau isotrope présentant une non linéarité d'ordre trois, le tenseur  $\chi^{(3)}$  est relié à la contribution non linéaire de l'indice de réfraction ( $n_2$ ) :

$$n = n_0 + n_2 I$$

où  $n_0$  est l'indice de réfraction linéaire,  $n_2$  l'indice de réfraction non linéaire et  $I$  l'intensité du faisceau incident. Par ailleurs :

$$n_2 = 3 \chi^{(3)} / (2 \epsilon_0 n_0^2 c)$$

où  $c$  est la vitesse de la lumière dans le vide et  $\epsilon_0$  la permittivité diélectrique du vide.

Le tableau ci-dessous résume quelques propriétés liées aux effets linéaires et non linéaires [3, 4, 6, 8].

Ordre	Tenseur	Effet	Application
1	$\chi^{(1)}$	Absorption et émission linéaires Réfraction	Prisme Fibre optique
2	$\chi^{(2)}$	Génération de seconde harmonique : $\chi^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega)$ Mélanges de fréquences : $\chi^{(2)}(-\omega_3; -\omega_1, \pm \omega_2)$ Effet Pockels : $\chi^{(2)}(-\omega; \omega, 0)$	Doubleur de fréquence Amplificateur et Oscillateur paramétrique optique Modulateur électro – optique
3	$\chi^{(3)}$	Génération de troisième harmonique : $\chi^{(3)}(-3\omega; \omega, \omega, \omega)$ Génération de seconde harmonique en présence d'un champ électrique constant : $\chi^{(3)}(-2\omega; \omega, \omega, 0)$ Mélanges à quatre ondes : $\chi^{(3)}(-\omega_4; \omega_1, \omega_2, \omega_3)$ Effet Kerr optique : $\chi^{(3)}(-\omega_s; \omega_p, -\omega_p, \omega_s)$	Tripleur de fréquence Doublage de fréquence Effet Raman stimulé Commutateur optique ultra rapide

Tableau 1. Principaux phénomènes linéaires et non linéaires et quelques applications

## 1.4 Expression mathématique de la non linéarité d'ordre deux

Dans le cas de la génération de seconde harmonique, une onde incidente de fréquence  $\omega$  se combinant avec elle-même, induit dans le milieu non linéaire considéré une polarisation de fréquence  $2\omega$  définie comme suit [9] :

$$P_i(2\omega) = \chi_{ijk}^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega) E_j(\omega) E_k(\omega)$$

Or, la susceptibilité diélectrique d'ordre deux est un tenseur de rang trois constitué de 27 composantes  $\chi_{ijk}^{(2)}$  suivant les axes  $(\vec{x}, \vec{y}, \vec{z})$  d'un repère cartésien. En tenant compte du principe de symétrie de Kleinman [3, 6], la permutation entre  $E_j$  et  $E_k$  n'a pas de signification physique. Il en résulte que le tenseur  $\chi_{ijk}^{(2)}$  est symétrique par rapport aux permutations des trois indices  $ijk$  :

$$\chi_{ijk}^{(2)} = \chi_{ikj}^{(2)} = \chi_{jik}^{(2)} = \chi_{jki}^{(2)} = \chi_{kij}^{(2)} = \chi_{kji}^{(2)}$$

Seules 18 composantes du tenseur restent indépendantes.

Les composantes de la polarisation à  $2\omega$  suivant les trois axes d'un repère cartésien (x, y, z) s'expriment alors sous la forme :

$$\begin{pmatrix} P_x(2\omega) \\ P_y(2\omega) \\ P_z(2\omega) \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} \chi_{111} & \chi_{122} & \chi_{133} & \chi_{123} & \chi_{113} & \chi_{112} \\ \chi_{211} & \chi_{222} & \chi_{233} & \chi_{223} & \chi_{213} & \chi_{212} \\ \chi_{311} & \chi_{322} & \chi_{333} & \chi_{323} & \chi_{313} & \chi_{312} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x^2(\omega) \\ E_y^2(\omega) \\ E_z^2(\omega) \\ 2 E_y(\omega) E_z(\omega) \\ 2 E_x(\omega) E_z(\omega) \\ 2 E_x(\omega) E_y(\omega) \end{pmatrix}$$

La plupart des auteurs utilise la notation du tenseur non linéaire d'ordre deux  $d_{ijk}$  au lieu de la notation  $\chi_{ijk}$ . Ces deux tenseurs sont directement reliés par l'équation [8] :

$$\chi_{ijk} = 2 d_{ijk}$$

Une notation contractée à deux indices  $d_{il}$  est souvent rencontrée où  $i = 1$  correspond à l'axe (x) du repère cartésien,  $i = 2$  à l'axe (y) et  $i = 3$  à l'axe (z) ; l'indice  $l$  prend les valeurs suivantes :

	xx	yy	zz	yz = zy	xz = zx	xy = yx
l =	1	2	3	4	5	6

On aboutit ainsi à une matrice 3x6 :

$$\begin{pmatrix} P_x(2\omega) \\ P_y(2\omega) \\ P_z(2\omega) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} & d_{14} & d_{15} & d_{16} \\ d_{21} & d_{22} & d_{23} & d_{24} & d_{25} & d_{26} \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & d_{34} & d_{35} & d_{36} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x^2(\omega) \\ E_y^2(\omega) \\ E_z^2(\omega) \\ 2 E_y(\omega) E_z(\omega) \\ 2 E_x(\omega) E_z(\omega) \\ 2 E_x(\omega) E_y(\omega) \end{pmatrix}$$

Or, comme dit précédemment, d'après les principes de symétrie de Kleinman, il est possible d'écrire les indices  $i$  et  $l$  dans n'importe quel ordre. Le nombre de composantes indépendantes du tenseur  $d_{il}$  se réduit alors à 10 [6, 8] :

$$\begin{pmatrix} P_x(2\omega) \\ P_y(2\omega) \\ P_z(2\omega) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} & d_{14} & d_{15} & d_{16} \\ d_{16} & d_{22} & d_{23} & d_{24} & d_{14} & d_{12} \\ d_{15} & d_{24} & d_{33} & d_{23} & d_{13} & d_{14} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x^2(\omega) \\ E_y^2(\omega) \\ E_z^2(\omega) \\ 2 E_y(\omega) E_z(\omega) \\ 2 E_x(\omega) E_z(\omega) \\ 2 E_x(\omega) E_y(\omega) \end{pmatrix}$$

Dans le cas particulier des matériaux centrosymétriques, tels que les matériaux vitreux, tous les termes dans le tenseur de susceptibilité non linéaire d'ordre deux sont nuls. En effet, un milieu centrosymétrique demeure invariant par la transformation  $r \rightarrow -r$  :

$$P_i(2\omega) = \chi_{ijk}^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega) E_j(\omega) E_k(\omega) \rightarrow -P_i(2\omega) = \chi_{ijk}^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega) (-E_j(\omega)) (-E_k(\omega))$$

$$\Downarrow$$

$$\chi_{ijk}^{(2)} = 0$$

Ainsi, une non linéarité d'ordre deux pourra s'observer seulement pour :

- des cristaux non centrosymétriques (quartz  $\text{SiO}_2$  ...),
- des matériaux dont la centrosymétrie est brisée par des contraintes extérieures telles un traitement de « poling » (électrique, thermique ou optique) ou par la cristallisation d'une phase non centrosymétrique au sein du matériau.

## 2 Matériaux présentant des propriétés optiques non linéaires de second ordre

### 2.1 Quelques exemples de matériaux

#### 2.1.1 Les cristaux inorganiques

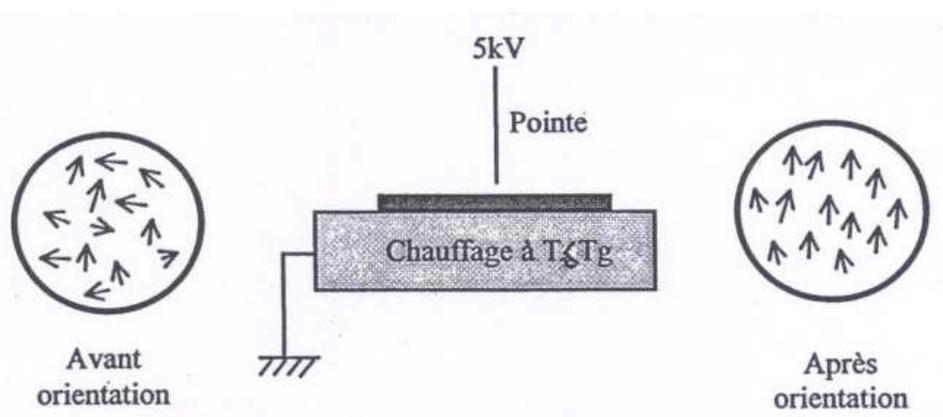
Depuis la première observation de génération de seconde harmonique à travers un cristal de quartz irradié par un laser rubis [5], de nombreux autres matériaux cristallins inorganiques non centrosymétriques ont été étudiés (tableau 2). Le principal avantage de ce type de matériau est la valeur très élevée de leur coefficient optique non linéaire. En revanche, ces matériaux montrent de nombreux inconvénients tels que leurs coûts relativement élevés, leurs difficultés d'élaboration, leurs fragilités, ce qui les pénalise en tant que matériaux potentiels pour des applications intégrées. Les cristaux anisotropes les plus communément utilisés dans les dispositifs optiques et électro – optiques sont le niobate de lithium ( $\text{LiNbO}_3$ ) et le dihydrogénophosphate de potassium (KDP).

Matériau	Symétrie ponctuelle	$d_{ij}$ (pm/V) $\lambda = 1064 \text{ nm}$
Quartz ( $\text{SiO}_2$ )	32	$d_{11} = 0,30$
$\text{LiNbO}_3$	3m	$d_{31} = 5,95$ $d_{33} = 34,40$  $d_{22} = 2,76$
KDP ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ )*	$\bar{4}2m$	$d_{14} = 0,39$
GaAs	$\bar{4}2m$	$d_{14} = 120$

Tableau 2. Valeurs des coefficients non linéaires d'ordre deux  $d_{ij}$  de quelques cristaux usuels (mesures réalisées à la longueur d'onde de 1064 nm) [6, 8].

### 2.1.2 Les polymères organiques

Les polymères organiques sont susceptibles de concurrencer les cristaux non linéaires. Ces polymères peuvent contenir des chromophores qui ont l'avantage d'être fortement hyperpolarisables et stables à la fois chimiquement et thermiquement. Ils peuvent alors présenter des propriétés optiques non linéaires après avoir subi un traitement de poling Corona [10]. Cette technique de poling Corona consiste à appliquer un champ électrique statique – par l'intermédiaire d'une pointe – au matériau dans lequel les molécules sont rendues mobiles par agitation thermique. Le chauffage du matériau s'effectue à une température  $T$  légèrement inférieure à la transition vitreuse ( $T_g$ ) pour une mobilité optimale des molécules. Celles-ci sont libres de s'orienter préférentiellement lors de l'application du champ électrique. L'orientation des molécules est finalement figée dès le retour à température ambiante en maintenant le champ électrique.



**Figure 4. Orientation d'un film par effet Corona**

Les polymères organiques présentent beaucoup d'avantages notamment une bonne maîtrise des techniques de fabrication des films et leur compatibilité avec des substrats variés (verres, métaux, cristaux ...). En revanche, l'inconvénient majeur de ces matériaux est l'instabilité temporelle du signal généré. Les non linéarités de second ordre ont effectivement tendance à relaxer au cours du temps et d'autant plus rapidement que la température de poling est élevée. C'est sur l'amélioration de ce point faible que porte une grande partie des recherches. La réalisation de modulateur électro – optique et doubleur de fréquence en structure guidée dans ces matériaux se développent actuellement, avec des applications essentiellement sur des fibres optiques pour la communication de proximité.

### 2.1.3 Les verres inorganiques

Les verres ont une structure amorphe et sont isotropes optiquement. En raison de la nature même des verres, la génération de seconde harmonique dans les matériaux vitreux n'est pas possible. Un traitement de poling – encore appelé, en terme français, un traitement de polarisation – appliqué à certains types de verres, permet d'observer le phénomène. Il existe différentes techniques de poling :

- Le poling électrique, qui est la technique de base, consiste à appliquer un champ électrique de quelques kV/mm par contact avec un échantillon vitreux.
- Le poling thermique, qui nous intéresse tout particulièrement car utilisé dans cette étude, correspond au traitement thermique [11] d'un verre sous champ électrique. Le verre est placé en contact direct entre l'anode et la cathode. Le poling s'effectue alors à une température d'environ 50°C en dessous de la température de transition vitreuse  $T_g$  du verre sous l'action d'un champ électrique de quelques kV/mm (cf paragraphe 3.8.2.1, chapitre II).
- Le poling optique, qui est à l'origine de la première technique de poling [12], consiste à irradier l'échantillon à l'aide d'un faisceau laser polarisé.

Une nouvelle technique, développée depuis une dizaine d'années, permet également de briser l'isotropie du verre et d'observer le phénomène de génération de seconde harmonique. Cette technique consiste à réaliser des vitrocéramiques transparentes, obtenues par cristallisation de nanoparticules d'une phase non centrosymétrique au sein de la matrice vitreuse, via un traitement thermique adapté (cf paragraphes 3.1.2 et 3.5 de ce chapitre) [13-18].

Par comparaison aux cristaux ou aux polymères, les verres présentent des propriétés relativement intéressantes, à savoir une transparence dans un grand domaine de longueurs d'onde, une composition flexible, une facilité de mise en forme, une bonne résistance à l'endommagement, un coefficient d'absorption  $\alpha$  faible de l'ordre de  $10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ .

Les verres sont à l'heure actuelle des matériaux de choix pour l'optique intégrée. En effet, les matériaux vitreux sont susceptibles de s'intégrer aisément dans les dispositifs sous forme de guides d'ondes ou de constituants de cœur de fibre optique.

Le développement de matériaux vitreux présentant des non linéarités optiques d'ordre deux offre ainsi de nouvelles perspectives dans le domaine de la conversion de fréquences, la commutation optique ou la modulation de faisceaux lasers.

D'après la littérature, certaines catégories de verres oxydes sont susceptibles de présenter de forts indices non linéaires ; ces verres pouvant être répertoriés selon différentes classes [19] :

- Les verres d'oxydes de métaux lourds ( $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Tl}^+$ ,  $\text{Bi}^{3+}$  ...) [20-22]
- Les verres d'oxydes de métaux de transition de configuration électronique  $d^0$  ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{TiO}_2$  ...) [23-27]
- Les verres à base d'oxyde de tellure [28-32]

## 2.2 Génération de seconde harmonique dans les matériaux vitreux

### 2.2.1 Historique

Il est essentiel de rappeler que les verres, matériaux centrosymétriques, ne peuvent présenter des non linéarités d'ordre deux ( $\chi^{(2)}$ ). La première observation de génération de seconde harmonique a été réalisée dans les années 80 par Sasaki et al [12] sur des fibres de silice dont le cœur, dopé au germanium, est illuminé par un laser Nd : YAG ( $R_{\text{conv}} = 1\%$ ) pendant plusieurs heures. Quelques années plus tard, l'expérience a été reprise par Österberg et al [33, 34] sur des fibres de silice dopées au germanium et au phosphore et irradiées par un laser Nd : YAG avec un rapport de conversion nettement supérieur, de l'ordre de 5%. Il est nécessaire d'irradier préalablement ces fibres de silices dopées par un faisceau laser de forte puissance pendant quelques heures afin de briser la centrosymétrie initiale du cœur vitreux.

A partir de ces expériences, des modèles ont été élaborés dans le but d'expliquer l'origine de la génération de seconde harmonique dans les verres. Ainsi, Stolen et al [35] ont proposé un modèle basé sur l'apparition d'un champ électrique statique  $E_{dc}$  (0) dans le matériau. L'émergence d'une susceptibilité non linéaire d'ordre deux effective  $\chi^{(2)}$  provient alors d'une interaction entre la susceptibilité non linéaire d'ordre trois  $\chi^{(3)}$  et le champ statique interne selon l'équation :

$$\chi^{(2)}_{\text{eff}} \propto 3 \chi^{(3)} E_{dc} (0)$$

Le champ électrique statique est créé par l'interaction entre l'onde fondamentale et l'onde harmonique. Il est cependant de faible intensité puisqu'il est estimé à environ 100 V/m.

Les études réalisées jusqu'ici sur les fibres se sont alors étendues à des verres massifs, en utilisant un procédé différent de celui de la photoinduction. Au début des années 90, les chercheurs américains Myers et al [11] mettent en évidence la génération de seconde harmonique dans un verre de silice soumis à un traitement de poling thermique. Sous les conditions de poling suivantes : une tension appliquée de 5 kV/mm à une température comprise dans une gamme de 250 – 300°C pendant quelques heures, ils mesurent une susceptibilité  $\chi^{(2)}$  permanente annoncée de l'ordre de 1 pm/V, soit 20% du  $\chi^{(2)}$  de LiNbO<sub>3</sub>.

Depuis, de nombreux verres massifs, autres que la silice, ont été étudiés en génération de seconde harmonique ( $\chi^{(2)}$ ), après avoir subi un traitement de poling thermique. A l'heure actuelle, les verres tels que les verres borates, phosphates, les verres chalcogénures mais également les verres tellurites – qui nous intéressent tout particulièrement dans cette étude – sont toujours à l'étude.

### *2.2.2 Origines supposées de la génération de seconde harmonique dans les verres massifs polés thermiquement*

Les modèles proposés pour expliquer la génération de seconde harmonique dans les verres polés thermiquement (cf paragraphe 3.8.2.1 du chapitre II) ont été élaborés à partir

d'expériences menées sur la silice. Ainsi Mukherjee et al [36] ont présenté un modèle basé sur les verres polés de silice, en s'appuyant sur un modèle antérieur de Stolen et al [35]. Il s'agit d'un modèle général basé à la fois sur la migration de charges portées par des impuretés mobiles et sur la réorientation d'entités polaires à l'échelle moléculaire. Ces deux mécanismes ont été ainsi proposés à l'origine de la susceptibilité non linéaire d'ordre deux effective à la température T :

$$\chi_{\text{eff}}^{(2)}(2\omega) = \underbrace{3 \chi^{(3)}(-2\omega, \omega, \omega, 0) E_{\text{dc}}}_{\chi_{\text{migration}}^{(2)}(2\omega)} + \underbrace{\frac{N\beta^* \mu E_{\text{int}}}{5 \varepsilon_0 kT}}_{\chi_{\text{orientation}}^{(2)}(2\omega)}$$

$E_{\text{dc}}$  : champ électrostatique interne (après poling)

$E_{\text{int}}$  : champ électrique interne appliqué pendant le traitement de poling du matériau

$\beta^*$  : hyperpolarisabilité effective corrigée du champ local

$\mu$  : moment dipolaire permanent effectif des liaisons considérées

N : nombre de dipôles par unité de volume

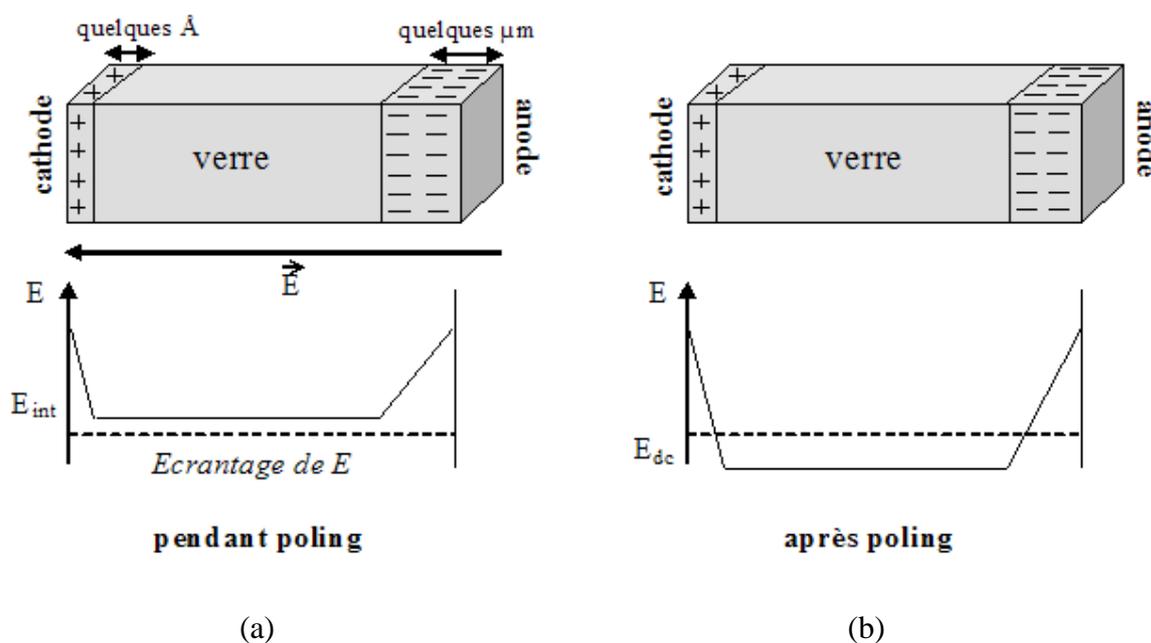
k : constante de Boltzmann

T : température

$\varepsilon_0$  : permittivité du vide

- Le premier terme repose sur le couplage entre la susceptibilité non linéaire d'ordre trois  $\chi^{(3)}$  et le champ électrostatique interne  $E_{\text{dc}}$ .
- Le deuxième terme considère la réorientation directionnelle d'entités hyperpolarisables ( $\beta^*$ ) et polaires ( $\mu$ ) sous l'effet du champ  $E_{\text{int}}$ , lesquelles possèdent un moment dipolaire permanent  $\mu$  et une hyperpolarisabilité  $\beta^*$ . Dans le cas de la silice, ces dipôles peuvent être des liaisons pendantes Si-O<sup>-</sup> [36, 37].

Les deux termes de cette expression sont reliés au champ électrostatique présent dans le matériau. Ce champ est conditionné par la migration de charges, qui peuvent être simplement des impuretés cationiques mobiles telles que  $\text{Na}^+$  ou  $\text{H}^+$ , lors du traitement de poling thermique sous l'application d'un champ électrique  $E$ . A l'aide d'un modèle de conduction ionique dans un électrolyte solide, Le Calvez [38] d'une part et Ming et al [39, 40] d'autre part, ont montré qu'il se crée près de l'anode une zone de déplétion chargée négativement suite au départ d'impuretés cationiques vers la cathode, induisant l'écrantage du champ électrique externe appliqué lors du traitement de poling. Cette déplétion, observée lors du refroidissement sous champ, est à l'origine du champ statique  $E_{dc}$  (figure 5). Le champ électrique statique  $E_{dc}$  peut atteindre  $10^6$  V/mm dans le cas de la silice [41].



**Figure 5. Représentation schématique de la distribution du champ électrique à l'intérieur du verre : (a) sous l'action du champ électrique externe pendant le traitement de poling thermique, (b) après poling (champ électrique externe éteint et électrodes retirées)**

Les deux mécanismes invoqués conduisent à la rupture de l'isotropie optique macroscopique du verre et donc à la création de la susceptibilité non linéaire d'ordre deux  $\chi^{(2)}$ .

Le signal de seconde harmonique apparaît alors du côté de l'anode sur une épaisseur de quelques  $\mu\text{m}$ , variable selon les matériaux. La formation de la non linéarité est en fait liée à l'écrantage du champ électrique externe par la migration des cations mobiles créant, comme expliqué précédemment, une région de déplétion à l'anode où les entités négatives restent immobiles. L'accumulation de cations mobiles s'effectue à la cathode alors que la région centrale du verre reste électriquement neutre.

Il est à remarquer que le mécanisme de migration de charges est largement invoqué dans la majorité des publications traitant de la génération de seconde harmonique dans les verres polés thermiquement [11, 36, 38, 42].

Cependant, à l'heure actuelle, les mécanismes donnant lieu à la génération de seconde harmonique dans les verres polés sont toujours discutés. Bien que la contribution de la susceptibilité non linéaire d'ordre trois  $\chi^{(3)}$  soit confirmée, il n'a toujours pas été mis en évidence le rôle de la réorientation d'entités dipolaires.

Un modèle inspiré des résultats obtenus par des matériaux polymères organiques polés, permet, à partir de l'analyse des franges de Maker (cf paragraphe 3.8.2.2.3 du chapitre II) de prévoir le mécanisme responsable de la génération de seconde harmonique. La technique des franges de Maker est la seule technique de caractérisation non linéaire qui permet de mesurer des coefficients non linéaires  $d_{il}$  (ou  $\chi^{(2)}$ ) aussi faibles dans les verres polés. Ainsi, Singer et al [43] d'une part et Le Calvez et al [44] d'autre part, ont proposé d'étudier le rapport  $d_{31}/d_{33}$ . Si ce rapport est égal à  $1/3$ , alors à la fois la migration de charges et la réorientation d'entités polaires (pour un couplage entre  $\mu$  et  $E_{\text{int}}$  relativement faible) peuvent intervenir dans le phénomène de la génération de seconde harmonique. En revanche, si le rapport  $d_{31}/d_{33}$  s'écarte de  $1/3$ , le mécanisme réorientationnel est prépondérant pour un fort couplage entre  $\mu$  et  $E_{\text{int}}$ .

Les premiers résultats de génération de seconde harmonique dans des verres polés thermiquement ont porté sur des verres de silice. La valeur du  $\chi^{(2)}$  est largement en dessous de  $1 \text{ pm/V}$ , ce qui était prévisible puisqu'elle est limitée par la faible valeur de la susceptibilité d'ordre trois  $\chi^{(3)}$  et par le champ de claquage de la silice autour de  $10^9 \text{ V/m}$ . Le signal de

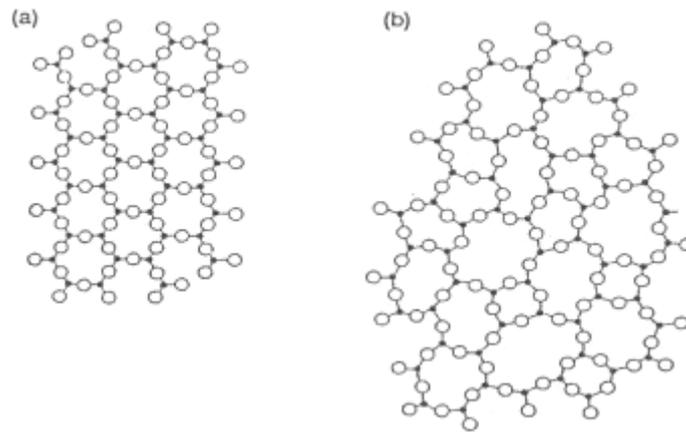
seconde harmonique apparaît dans une petite zone de 5 à 15  $\mu\text{m}$  d'épaisseur du côté de l'anode [11, 36, 42, 45]. Ces premières études ont permis de considérer la migration de charges comme étant l'origine prépondérante de la génération de seconde harmonique et ont également montré la présence d'au moins deux porteurs de charges différentes, à savoir  $\text{Na}^+$  et  $\text{H}^+$ . Récemment, au sein de la silice vitreuse polée, une réorientation de bouts de chaînes de type  $\text{Si} - \text{O}^-$  se produisant dans une région proche de l'anode a été mis en évidence, sans toutefois démontrer l'influence de ce mécanisme sur la génération de seconde harmonique [46, 47].

### **3 Génération de seconde harmonique dans les verres et vitrocéramiques à base d'oxyde de tellure**

#### **3.1 Généralités sur les verres et vitrocéramiques**

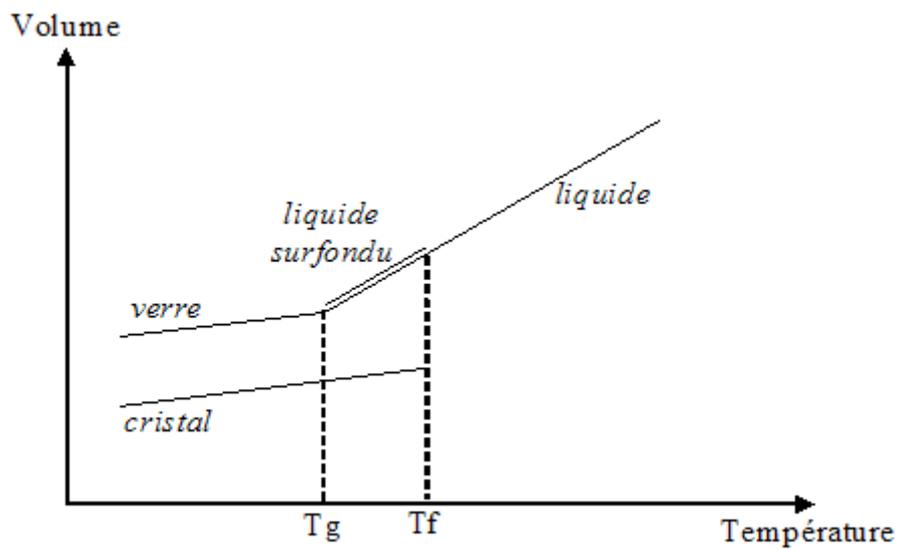
##### *3.1.1 Définition des verres*

Selon un aspect structural, un verre est un solide non cristallin, encore appelé solide amorphe, présentant le phénomène de transition vitreuse. L'état physique correspondant est l'état vitreux [48]. Le verre peut être alors décrit comme un solide possédant une structure désordonnée dépourvue d'ordre à longue distance à l'inverse du cristal qui se caractérise par un arrangement structural, périodique et tridimensionnel (existence d'une maille cristalline) (figure 6). Seul peut être mis en évidence dans un verre, un ordre à courte distance qui traduit l'arrangement mutuel des voisins atomiques proches d'un atome donné, variable selon le site considéré. Par ailleurs, un verre est un matériau isotrope puisque aucune direction dans la structure n'est privilégiée. Les entités formant le réseau vitreux sont effectivement réparties de façon aléatoire. C'est un matériau macroscopiquement homogène.



**Figure 6. Représentations schématiques (a) de l'état cristallin et (b) de l'état vitreux**

Selon un aspect opérationnel, le verre est un solide obtenu par trempe d'un liquide surfondu. En fait, cela consiste à refroidir un liquide suffisamment rapidement pour que la cristallisation n'ait pas le temps de se produire. L'accroissement continu de la viscosité lorsque la température diminue a pour résultat un figeage du liquide de façon permanente (figure 7).



**Figure 7. Variation du volume spécifique d'un verre et d'un cristal en fonction de la température**

Lorsque le point de fusion  $T_f$  (ou de solidification) est atteint, deux phénomènes peuvent avoir lieu :

- Le liquide cristallise : il se produit une brusque variation du coefficient de dilatation.
- Le liquide passe à l'état surfondu : l'abaissement de la température provoque une contraction du liquide surfondu. Puis, à partir d'une certaine température  $T_g$ , appelée température de transition vitreuse, la pente de la courbe diminue pour devenir voisine de celle du solide cristallin. Cet épaulement dans la courbe marque le passage du liquide surfondu au verre. En fait, le phénomène de transition vitreuse correspond à une brusque variation de la viscosité du matériau.

Une bonne connaissance des températures caractéristiques des verres semble nécessaire afin de prévoir la nature des phases obtenues et les conditions de cristallisation. Ces températures caractéristiques sont :

- $T_g$ , température de transition vitreuse
- $T_c$ , température de première cristallisation
- $T_f$ , température de fusion

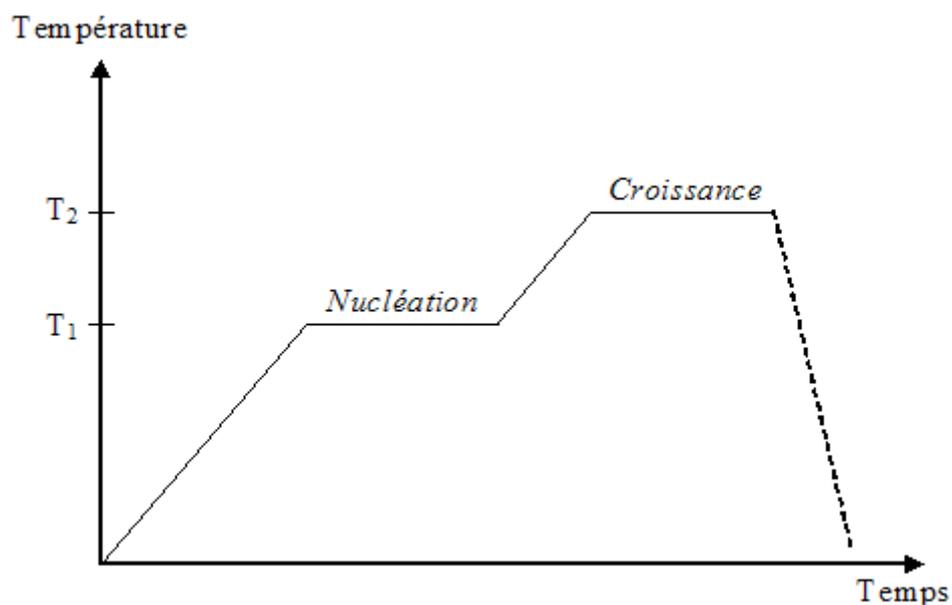
### *3.1.2 Définition des vitrocéramiques*

Une vitrocéramique, matériau intermédiaire entre le verre et le cristal, est obtenue par cristallisation contrôlée du verre. Le verre est en fait soumis à des traitements thermiques qui provoquent la nucléation et la croissance d'une ou plusieurs phases cristallines au sein de la matrice vitreuse. Selon le traitement thermique appliqué, la matrice vitreuse est partiellement ou totalement convertie en un matériau (poly)cristallin.

Il est relativement important de contrôler la cristallisation (contrôle de la nucléation et de la croissance des phases cristallines) en vue d'obtenir des vitrocéramiques transparentes. Idéalement, ces vitrocéramiques transparentes contiennent des nano-particules cristallisées –

de taille comprise entre 20 nm et 1  $\mu\text{m}$  – réparties de façon homogène dans tout le volume de la matrice vitreuse [49]. Une vitrocéramique transparente réalisée ainsi, peut présenter une transmission quasiment identique à celle du verre originel et posséder des propriétés thermomécaniques relativement intéressantes telles qu'une faible dilatation thermique ou une forte microdureté, qui rendent alors la vitrocéramique résistante aux chocs thermiques ou mécaniques.

Cependant, la principale difficulté dans l'élaboration d'une vitrocéramique transparente réside dans le contrôle de la nucléation et de la croissance cristalline (figure 8).



**Figure 8. Traitement thermique typique nécessaire à l'élaboration de vitrocéramiques, montrant les paliers de nucléation et de croissance (plus de paliers peuvent être nécessaires pour acquérir une structure ou une propriété particulière) [48, 49]**

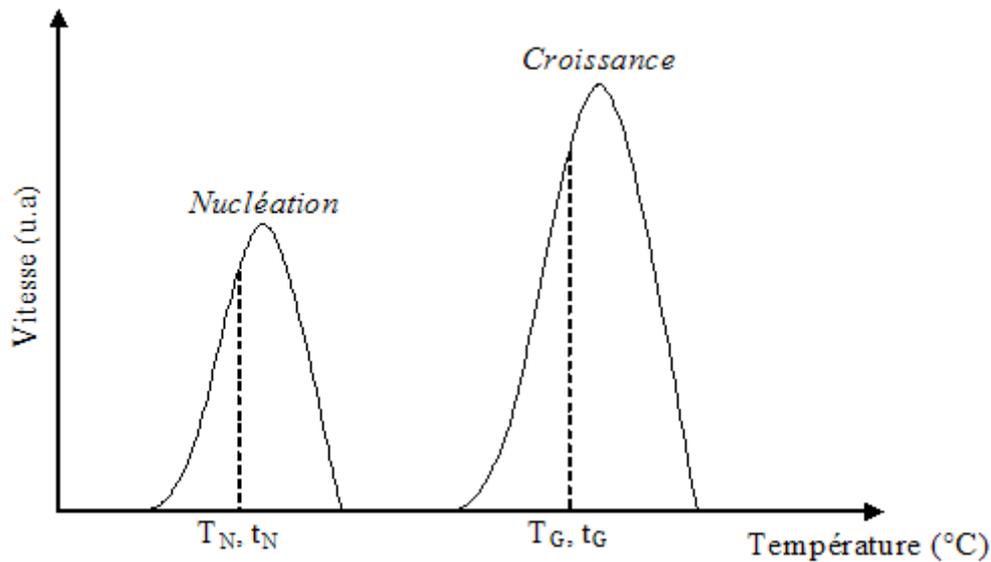
Dans une première étape, le verre est amené, à une vitesse assez lente de 2 à 5°C/min, à la température de nucléation  $T_1$  choisie et y est maintenu pendant un temps déterminé plus ou moins long selon la difficulté à faire germer les cristaux dans le verre considéré. La température de nucléation optimale se trouve généralement autour de la température de transition vitreuse  $T_g$ .

Dans une deuxième étape, la température est augmentée avec la même vitesse que précédemment, jusqu'à la température optimum de croissance  $T_2$ . Celle-ci correspond au grossissement des cristaux sans déformation du matériau par fluage. Elle est généralement située dans une gamme comprise entre la température de cristallisation de la phase considérée – voire légèrement inférieure – et 20 à 50°C en dessous de la température de transformation ou de redissolution de la phase cristalline. Le maintien à cette température doit être relativement court par rapport au temps de nucléation si l'on souhaite réaliser une vitrocéramique transparente, l'objectif étant d'obtenir un très grand nombre de particules cristallisées de petite taille.

Enfin, le verre peut être plus ou moins rapidement refroidi, selon sa résistance au choc thermique, jusqu'à la température ambiante.

En résumé, l'élaboration d'une vitrocéramique passe par la détermination des températures et des temps de nucléation et de croissance mais également par la détermination des vitesses de montée et de descente en température.

Ainsi, les auteurs Ray et Day [50-52] se sont penchés depuis plusieurs années sur la nucléation et la croissance cristalline au sein des verres silicatés. Ils ont élaboré une méthode par ATD (Analyse Thermique Différentielle) afin de déterminer par le calcul les courbes typiques de vitesses de nucléation et de croissance des cristaux. La figure 9 montre que les vitesses de nucléation et de croissance représentent une fonction de la température.



**Figure 9. Schéma de procédure expérimentale donné par ATD : traitement thermique de nucléation à une température  $T_N$  pour un temps  $t_N$  suivi d'un traitement thermique de croissance à une température  $T_G$  pour un temps  $t_G$  [51]**

La morphologie des particules cristallisées peut s'observer au microscope électronique et leur nature peut être déterminée par diffraction des rayons X. Des méthodes quantitatives de diffraction de rayons X, par exemple, peuvent être utilisées pour obtenir le taux de cristallinité au sein de la matrice vitreuse [49].

### 3.2 Rappel sur les différentes variétés de $\text{TeO}_2$

Les variétés polymorphiques actuellement identifiées et caractérisées sur le plan structural sont la variété  $\alpha$  (paratellurite), stable à pression et température ordinaires [53, 54], la variété  $\beta$  (tellurite) [55], forme naturelle métastable qui se transforme irréversiblement à  $600^\circ\text{C}$  en la variété  $\alpha$ , et la variété  $\gamma$  métastable [56, 57], obtenue au cours de la cristallisation de verres riches en oxyde de tellure  $\text{TeO}_2$ .

Une variété polymorphique, élaborée sous pression et correspondant à une déformation orthorhombique de la variété  $\text{TeO}_2$   $\alpha$ , a été signalée par Worlton et al. [58].

Enfin, une dernière variété, notée  $\delta$ , a été isolée et caractérisée. Métastable, elle est obtenue par cristallisation de verres riches en  $\text{TeO}_2$  [56, 59].

Les caractéristiques cristallographiques de l'ensemble des variétés de  $\text{TeO}_2$  sont répertoriées dans le tableau 3 ci-après.

$\text{TeO}_2$	Variété	Symétrie	Paramètres cristallins (Å)	Réf.
	$\alpha$ paratellurite	Quadratique $P4_12_12$	$a = b = 4,8082$ (3) $c = 7,612$ (1)	[54]
	$\beta$ tellurite	Orthorhombique Pbca	$a = 12,035$ (6) $b = 5,464$ (3) $c = 5,607$ (3)	[55]
	Sous 19,8 kbars	Orthorhombique $P2_12_12_1$	$a = 4,6053$ (6) $b = 4,8557$ (6) $c = 7,5300$ (10)	[58]
	$\gamma$	Orthorhombique $P2_12_12_1$	$a = 4,898$ (3) $b = 8,576$ (4) $c = 4,351$ (2)	[56, 57]
	$\delta$	Cubique Fm3m	$a = 5,691$ (1)	[56, 59]

**Tableau 3. Données cristallographiques relatives aux diverses variétés polymorphiques de  $\text{TeO}_2$**

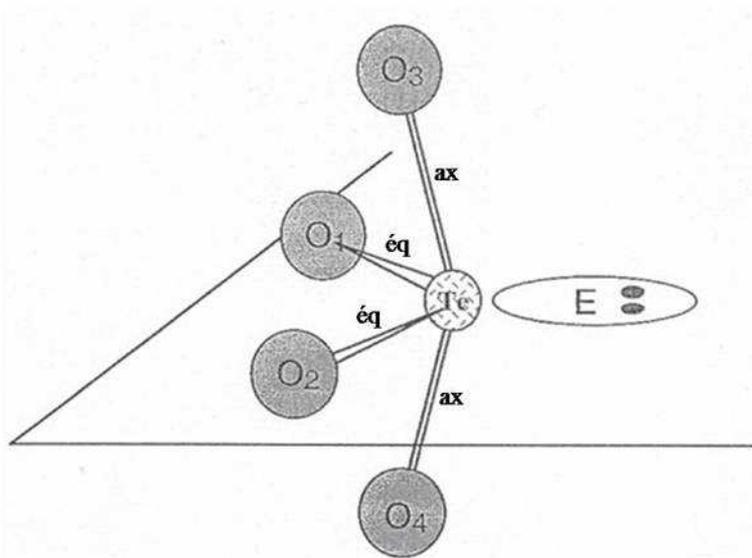
### 3.3 Rappel sur les différentes coordinations du $\text{Te}^{\text{IV}}$

L'atome de tellure  $\text{Te}^{\text{IV}}$  présente généralement trois types d'environnement : une bipyramide à base triangulaire  $\text{TeO}_4\text{E}$ , une pyramide à base triangulaire  $\text{TeO}_3\text{E}$  ou un polyèdre  $\text{TeO}_{3+1}\text{E}$ , amenant respectivement le tellure en coordinence 4, 3 ou 3+1.

### 3.3.1 $Te^{IV}$ en coordinence 4

Cette coordinence a été observée pour la première fois dans la paratellurite  $TeO_2 \alpha$  [53]. Cette variété  $TeO_2 \alpha$  a été affinée par Thomas [54]. Elle cristallise dans le système quadratique (groupe d'espace  $P4_12_12$ ) avec les paramètres de maille suivants :  $a = b = 4,8082(3) \text{ \AA}$  et  $c = 7,612(1) \text{ \AA}$ .

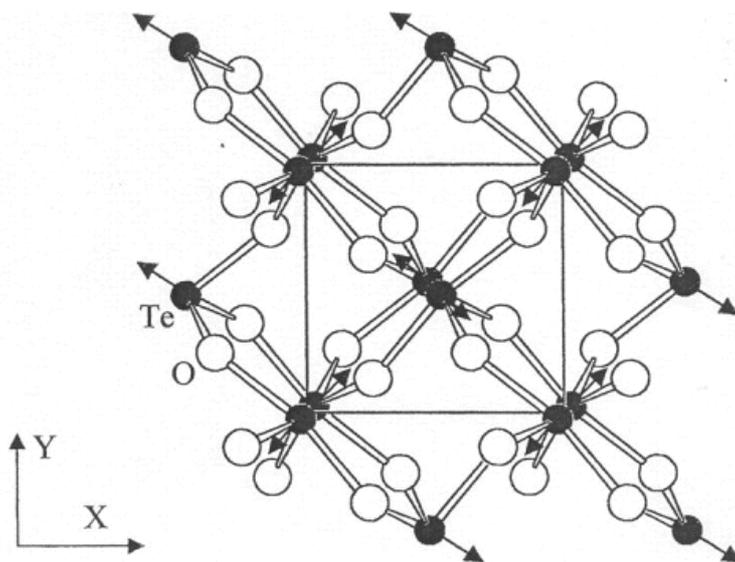
Le tellure est au centre d'une bipyramide trigonale  $TeO_4E$  avec deux atomes d'oxygène en position dite équatoriale et deux atomes d'oxygène en position dite axiale situés de part et d'autre du plan équatorial. Le doublet électronique libre  $5s^2$  du tellure (E) occupe le troisième sommet équatorial (figure 10).



**Figure 10. Représentation schématique de la bipyramide trigonale  $TeO_4E$**

Les deux liaisons équatoriales sont nettement plus courtes ( $1,878 \text{ \AA}$ ) que les deux liaisons axiales ( $2,122 \text{ \AA}$ ). De plus, les angles  $O_{eq} - Te - O_{eq}$  de l'ordre de  $100^\circ$  et  $O_{ax} - Te - O_{ax}$  de l'ordre de  $160^\circ$  sont inférieurs à ceux d'une bipyramide régulière, soit de  $120^\circ$  et  $180^\circ$  respectivement, rendant compte de la déformation angulaire due à l'existence du doublet électronique E. En effet, c'est l'activité stéréochimique de la paire libre (E) de chaque tellure qui, en repoussant deux des six atomes d'oxygène les plus proches, transforme l'octaèdre originel  $TeO_6$  en disphénoïde  $TeO_4$  et rompt de ce fait les liaisons par arêtes constitutives des chaînes de type rutile (le cation Ti se trouve au centre d'un octaèdre formé par six atomes

d'oxygène), parallèles à l'axe quaternaire. Chaque oxygène étant commun à deux atomes de tellure, la paratellurite est constituée d'un enchaînement tridimensionnel d'entités  $\text{TeO}_4\text{E}$  liées par leurs sommets (figure 11).



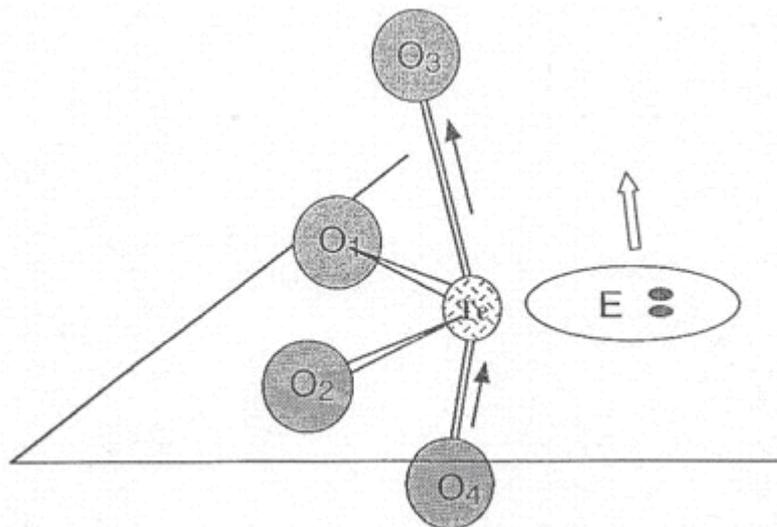
**Figure 11. Projection dans le plan  $xOy$  de la structure de  $\text{TeO}_2 \alpha$  (les flèches indiquent la direction des paires libres)**

Les figures 10 et 11 montrent clairement que le tellure, au sein d'un motif  $\text{TeO}_4\text{E}$ , est en coordination 4.

### 3.3.2 $\text{Te}^{\text{IV}}$ en coordination 3+1

La coordination 3+1 est une coordination intermédiaire entre les coordinences 4 et 3. Elle caractérise une nouvelle distribution des atomes d'oxygène autour de l'atome de tellure. Les deux atomes en position axiale – en coordination 4 – ne sont plus symétriques par rapport au plan équatorial. En effet, une élongation d'une liaison  $\text{Te} - \text{O}_{\text{ax}}$  couplée au raccourcissement de la liaison axiale opposée, déforme la bipyramide à base triangulaire (figure 12). On parle alors d'entités  $\text{TeO}_{3+1}$ . La localisation de la paire électronique libre E dépend de la longueur des différentes liaisons  $\text{Te} - \text{O}$ . Un basculement de la paire libre peut

être de ce fait possible, entraînant une augmentation progressive de son activité stéréochimique.



**Figure 12. Représentation schématique du disphénoïde déformé  $\text{TeO}_{3+1}\text{E}$**

La variété métastable  $\text{TeO}_2 \gamma$  fait partie des composés présentant ce type de coordination 3+1. Cette variété a été mise en évidence au sein du laboratoire S.P.C.T.S par Blanchandin et al [56, 57, 60, 61]. Elle est obtenue, plus ou moins bien cristallisée, au cours de la cristallisation entre  $300^\circ\text{C}$  et  $480^\circ\text{C}$  d'un verre pur de  $\text{TeO}_2$  ou riche en  $\text{TeO}_2$  contenant un pourcentage excédant rarement 20% d'ajout d'oxyde tel que  $\text{WO}_3$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{PbO}$  ...

$\text{TeO}_2 \gamma$  bien cristallisée, pratiquement pure (une faible quantité de  $\text{TeO}_2 \alpha$  a été détectée par diffraction des rayons X dans la poudre finale) a été obtenue en chauffant lentement jusqu'à  $440^\circ\text{C}$  puis en recuisant pendant 60 heures à cette température un échantillon vitreux contenant 5% en mole de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Cet échantillon a permis de réaliser une étude structurale sur poudre qui a montré que cette nouvelle phase cristallise dans le système orthorhombique selon le groupe d'espace  $\text{P2}_1\text{2}_1\text{2}_1$  avec les paramètres de maille suivants :  $a = 4,898(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 8,576(4) \text{ \AA}$  et  $c = 4,351(2) \text{ \AA}$  [57].

Plus récemment,  $\text{TeO}_2 \gamma$  bien cristallisée, pure (aucune autre variété tellurite n'a été détectée par diffraction des rayons X dans la poudre finale) a été obtenue en chauffant lentement jusqu'à  $320^\circ\text{C}$  puis en recuisant pendant 24 heures à cette température un échantillon vitreux contenant seulement 5% en mole de  $\text{PbO}$  [62].

L'environnement du tellure au sein de la variété métastable  $\text{TeO}_2 \gamma$  est représenté sur la figure 13. Le tellure peut être considéré au centre d'un octaèdre très déformé dans lequel quatre atomes d'oxygène se situent à des distances comprises entre 1,86 et 2,20 Å et deux autres atomes d'oxygène à des distances plus grandes de 2,69 à 3,16 Å. Si ces deux atomes sont exclus, le polyèdre du tellure correspond alors à la traditionnelle bipyramide trigonale  $\text{TeO}_4\text{E}$  mais déformée, appelée encore bipyramide trigonale déformée  $\text{TeO}_{3+1}\text{E}$ , puisqu'une des deux liaisons axiales ( $\text{Te} - \text{O}(1)^1 = 2,20 \text{ \AA}$ ) est nettement plus longue que l'autre ( $\text{Te} - \text{O}(2)^1 = 2,02 \text{ \AA}$ ). Le troisième sommet équatorial est alors occupé par le doublet électronique E (figure 14). Les entités  $\text{TeO}_{3+1}\text{E}$  liées par leurs sommets forment un réseau tridimensionnel visualisé sur la figure 15. Ce réseau contient de larges tunnels pseudo rectangulaires vers le centre desquels sont dirigées les paires électroniques libres E du tellure. Ces entités  $\text{TeO}_{3+1}\text{E}$  liées par leurs sommets constituent des chaînes hélicoïdales infinies (figures 15 et 16). Deux de ces chaînes se développant autour de l'axe  $2_1$  dans la direction Oz sont représentées sur la figure 16.

L'étude comparative des structures de  $\text{TeO}_2 \gamma$  et  $\text{TeO}_2 \alpha$  révèle une certaine analogie dans leur constitution [57, 61]. Ces deux structures sont construites à partir d'entités quasi-similaires  $\text{TeO}_4\text{E}$  reliées entre elles par l'intermédiaire de ponts simples  $\text{Te} - {}_{\text{eq}}\text{O}_{\text{ax}} - \text{Te}$ .  $\text{TeO}_2 \alpha$  contient cependant un seul type de pont simple essentiellement asymétrique (1,88 – 2,12 Å) constituant ainsi un réseau tridimensionnel régulier, alors que dans  $\text{TeO}_2 \gamma$ , les entités  $\text{TeO}_{3+1}\text{E}$  sont liées alternativement par des ponts relativement symétriques (1,94 – 2,02 Å) et des ponts asymétriques (1,86 – 2,20 Å), formant ainsi un réseau beaucoup moins régulier au sein duquel des pseudo-chaînes hélicoïdales peuvent être individualisées.

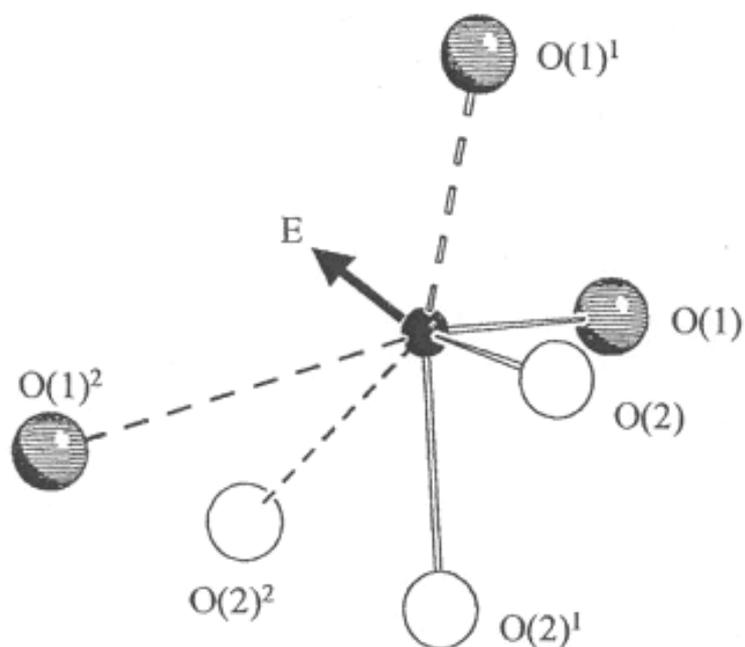


Figure 13. Environnement de l'atome de tellure dans  $\text{TeO}_2 \gamma$  (la flèche indique la direction de la paire libre E)

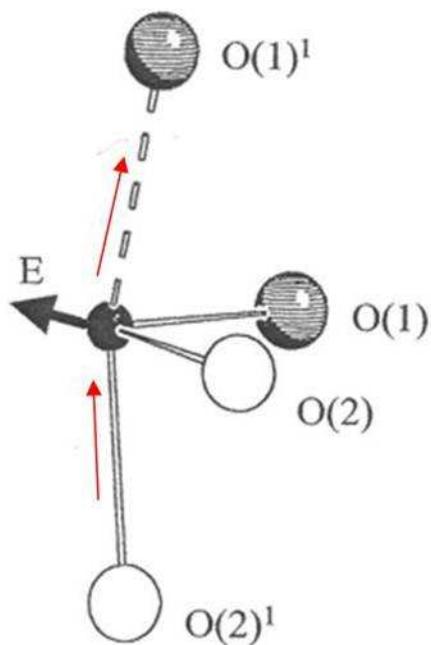


Figure 14. Représentation du polyèdre déformé de  $\text{TeO}_{3+1}\text{E}$  (la flèche indique la direction de la paire libre E)

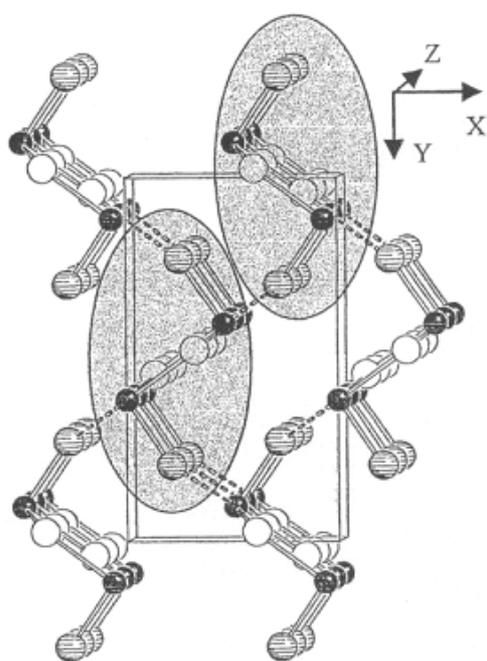


Figure 15. Représentation tridimensionnelle de l'enchaînement  $\text{TeO}_{3+1}\text{E}$  dans  $\text{TeO}_2 \gamma$

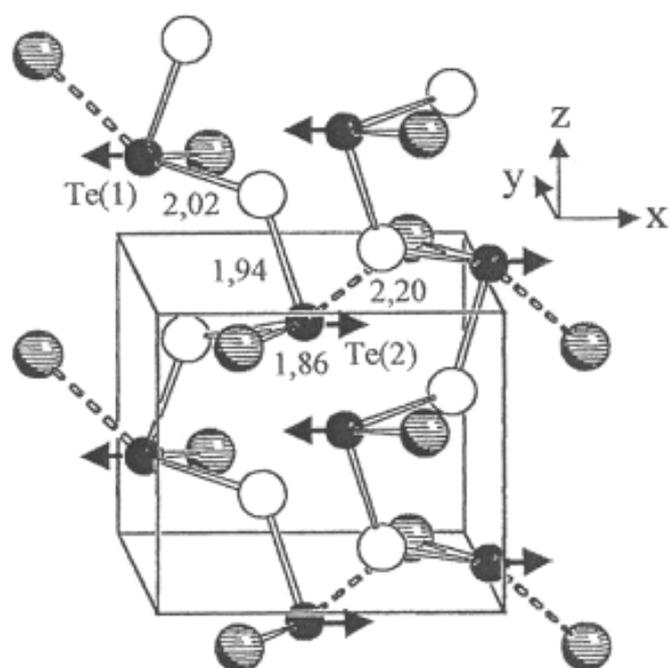
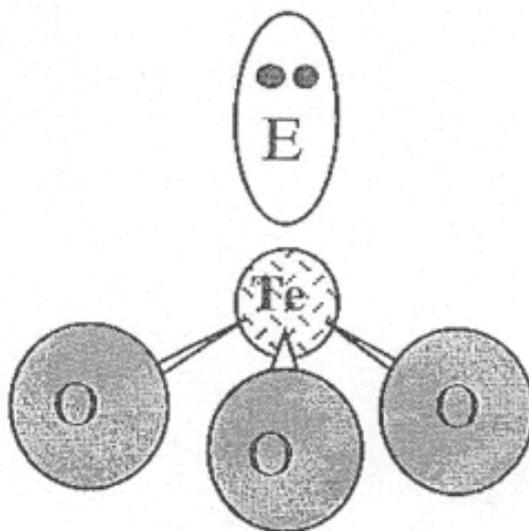


Figure 16. Représentation des deux chaînes correspondant aux parties grisées de la figure 15 dans  $\text{TeO}_2 \gamma$

### 3.3.3 $Te^{IV}$ en coordinence 3

Le tellure est considéré en coordinence 3 lorsqu'une distance  $Te - O_{ax}$  s'allonge et devient suffisamment grande pour que son interaction avec le tellure soit négligeable. Le groupement  $TeO_3E$  peut alors être décrit comme une pyramide à base triangulaire dont le sommet est occupé par l'atome de tellure, la base triangulaire contenant les atomes d'oxygène. La paire électronique libre E est dirigée perpendiculairement et à l'opposé de la base triangulaire (figure 17).



**Figure 17. Représentation schématique de la pyramide trigonale  $TeO_3E$**

Ce type de coordinence est rencontré dans différentes phases cristallisées telles que  $Tl_2TeO_3$ ,  $PbTeO_3$  et  $BaTeO_3$ .  $Tl_2TeO_3$  sera considérée comme phase de référence pour l'environnement pyramidal du tellure lors de l'étude structurale par spectroscopie d'absorption des rayons X et plus particulièrement par XANES (X-Ray Absorption Near Edge Structure) dans le chapitre IV. De symétrie orthorhombique et de groupe d'espace  $Pbn$ , la phase  $Tl_2TeO_3$  présente un empilement régulier de groupements pyramidaux isolés  $TeO_3$  [63-66]. L'atome de tellure étant de coordinence 3, les distances  $Te - O$  au sein de l'entité  $TeO_3$  sont de 1,87 Å, 1,87 Å et 1,88 Å.

### 3.4 Génération de seconde harmonique dans les verres polés thermiquement à base d'oxyde de tellure

Les premières études sur les verres à base d'oxyde de tellure polés thermiquement ont porté sur les systèmes  $\text{TeO}_2 - \text{Li}_2\text{O} - \text{Nb}_2\text{O}_5$  et  $\text{TeO}_2 - \text{Nb}_2\text{O}_5$  [67-69]. Le traitement de poling reste classique et consiste à appliquer une tension électrique de 4 à 5 kV pendant 30 minutes à une température comprise entre 200 et 300°C. Aucune valeur de la susceptibilité non linéaire d'ordre deux  $\chi^{(2)}$  n'est cependant publiée même si l'intensité du signal de seconde harmonique n'est pas négligeable. Puisque aucune migration d'ions mobiles tels  $\text{Li}^+$  ou d'ions à l'état d'impuretés tels  $\text{Na}^+$  ou  $\text{H}^+$  n'a pu être observée, il a été suggéré que la contribution prépondérante au signal de seconde harmonique provenait d'une réorientation des entités  $[\text{TeO}_n]$ , modifiant ainsi la répartition des doublets électroniques  $5s^2$  hyperpolarisables.

Par la suite, d'autres systèmes ont été explorés à savoir les systèmes  $\text{TeO}_2 - \text{ZnO} - \text{MgO}$  [70, 71],  $\text{TeO}_2 - \text{ZnO} - \text{Na}_2\text{O}$  [72] ainsi que  $\text{TeO}_2 - \text{Na}_2\text{O} - \text{Li}_2\text{O}$  [73]. Les valeurs de  $\chi^{(2)}$  sont comprises entre 0,1 pm/V pour les verres du système  $\text{TeO}_2 - \text{ZnO} - \text{MgO}$  [71] ayant subi un traitement de poling à 280°C sous 4 kV pendant 20 minutes, et 0,9 pm/V pour les verres polés (280°C, 3 kV, 20 minutes) du système  $\text{TeO}_2 - \text{ZnO}$  [72]. Cette dernière valeur, proche de 1 pm/V, est donnée pour une épaisseur de la zone optiquement non linéaire de 27  $\mu\text{m}$  qui représente une région relativement étendue. L'étude de ces systèmes a révélé l'existence d'une relation linéaire entre la température optimale de poling et la température de transition vitreuse  $T_g$  de ces verres. Ainsi, la température optimale de poling est d'environ 50°C inférieure à  $T_g$ . Cette dernière observation laisserait suggérer que la génération de seconde harmonique est étroitement liée à la relaxation structurale du réseau vitreux dans un domaine de température proche de celui de la température de transition vitreuse  $T_g$ . Cette relaxation engendrerait alors une orientation des entités structurales asymétriques du réseau tellurique telles que les bipyramides trigonales  $\text{TeO}_4$  et/ou les pyramides trigonales  $\text{TeO}_3$ , sous l'effet du champ électrique appliqué au cours du traitement de poling thermique. Cette réflexion conforte le modèle de réorientation qui semble important dans ces systèmes vitreux.

Cependant, pour certains systèmes tels que le système  $\text{TeO}_2 - \text{Nb}_2\text{O}_5$  [74, 75], les auteurs ont mis en avant le phénomène de migration de charges pour expliquer l'origine de la génération de seconde harmonique. En effet, l'observation des verres polés par XPS (spectroscopie de photoélectrons X) a révélé la diffusion d'ions  $\text{Na}^+$  des plaques de borosilicate – utilisées lors du traitement de poling afin de protéger le verre de la haute tension (cf paragraphe 3.8.2.1 du chapitre II) – vers la surface du verre en contact avec l'anode. Ce même phénomène a été également observé dans les verres du système  $\text{TeO}_2 - \text{WO}_3$  [76-78], pour lesquels une pénétration des ions  $\text{Na}^+$  provenant des plaques de borosilicate au sein du verre polé puis une accumulation de ces ions à l'extrême surface anodique ont été mis en évidence par XPS. La présence d'ions  $\text{Na}^+$  en surface anodique engendrerait alors la formation d'un champ électrique interne  $E_{dc}$  et créerait de ce fait une zone active en génération de seconde harmonique, via la relation :

$$\chi^{(2)} = 3 \chi^{(3)} E_{dc}$$

Le verre de composition molaire particulière 80% $\text{TeO}_2$  – 20% $\text{WO}_3$  présenterait d'ailleurs la valeur la plus forte de susceptibilité non linéaire d'ordre deux  $\chi^{(2)}$  jamais obtenue à ce jour dans les verres tellurites. La valeur est donnée comme atteignant 2,1 pm/V (conditions de poling : 250°C, 3 kV, 20 minutes), soit 40% du  $\chi_{22}^{(2)}$  de  $\text{LiNbO}_3$ . Le signal de seconde harmonique se relaxe après seulement 15 jours à température ambiante, ce qui représente un fort inconvénient pour les futures applications [76]. Cependant, il est important d'émettre des réserves quant à cette valeur de  $\chi^{(2)}$  puisque la simulation amenant au signal de seconde harmonique est relativement simpliste et s'appuie uniquement sur une seule frange de Maker.

Pour d'autres systèmes, comme  $\text{TeO}_2 - \text{ZnO}$  [78, 79], les auteurs ont montré que la génération de seconde harmonique pouvait découler à la fois d'une migration de charges et d'une réorientation d'entités polaires. Plus précisément, le traitement de poling thermique crée une accumulation d'ions  $\text{Na}^+$  – provenant des plaques de borosilicate – associée à une déplétion d'ions  $\text{Zn}^{2+}$  dans la région proche de la surface anodique. Le poling cause également la rupture des liaisons  $\text{Te}-\text{O}$  formant le réseau vitreux – caractérisée par la modification de

l'intensité des bandes infrarouges –. Dans ce cas, le poling affecte à la fois le réseau vitreux et la composition du verre.

L'ensemble des résultats décrits précédemment provient des études réalisées par plusieurs équipes japonaises et se trouve être résumé dans une seule publication portant sur les notions générales de génération de seconde harmonique dans les verres tellurite polés thermiquement [80].

Plus récemment, des verres de compositions originales ont été étudiés. Le verre de composition molaire 70%  $\text{TeO}_2$  – 25%  $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$  – 5%  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  présente des valeurs de susceptibilité non linéaire d'ordre deux comprises entre 0,2 et 0,33 pm/V, selon la température de poling (conditions : 4 kV, 1 heure) [81]. Ces valeurs sont plus élevées que celles mesurées pour des verres de silice de type Herasil mais néanmoins inférieures à celles d'autres systèmes tellurites tels que le système  $\text{TeO}_2$  –  $\text{WO}_3$ . Par ailleurs, de nouvelles observations ont été réalisées sur les verres du système  $\text{TeO}_2$  –  $\text{ZnO}$  –  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  [82]. En effet, il a été démontré qu'un traitement de poling utilisant des plaques de borosilicate insérées entre l'échantillon et les électrodes, autorisant ainsi la diffusion des ions  $\text{Na}^+$  à la surface anodique, engendre un signal de seconde harmonique alors que le même traitement de poling sans les plaques n'en produit soit aucun, soit un signal très erratique. Il a été également testé sur ces verres un traitement de poling comportant deux paliers de température, le premier palier s'effectuant à une température juste au dessus (environ 20 – 30°C) de la température de transition vitreuse  $T_g$  du verre. Ce pré-traitement a permis de doubler la valeur du  $\chi^{(2)}$  mesuré de ces verres (tableau 4).

Composition du verre (% molaire)	Conditions de poling	$d_{33}$ (pm/V)
70TeO <sub>2</sub> – 15ZnO – 15Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	300°C, 3 kV, 1 h	0,072
	350°C, 500 V, 1 h + 300°C, 3 kV, 1 h	0,22

**Tableau 4. Valeurs du coefficient non linéaire d'ordre deux  $d_{33}$  pour différentes conditions de poling thermique**

Les auteurs suggèrent que cette augmentation du  $\chi^{(2)}$  serait due soit à une orientation des entités asymétriques TeO<sub>4</sub> ou TeO<sub>3+1</sub> autorisée par la relaxation structurale du réseau vitreux à la température proche de T<sub>g</sub>, soit à la nucléation d'une phase cristallisée au sein de la matrice vitreuse. Ces résultats très intéressants méritent d'être approfondis.

Pour conclure sur les verres à base d'oxyde de tellure polés thermiquement, même si l'origine de la génération de seconde harmonique est encore discutée, il a été clairement mis en évidence, dans tous les systèmes énoncés précédemment, la présence d'une zone optiquement non linéaire se situant dans une région étroite (de quelques  $\mu\text{m}$  d'épaisseur) proche de la surface en contact avec l'anode lors du traitement de poling.

### 3.5 Génération de seconde harmonique dans les vitrocéramiques à base d'oxyde de tellure

Les vitrocéramiques transparentes sont de nouveaux matériaux développés pour l'optique non linéaire [83-88]. Elles possèdent des propriétés thermomécaniques nettement plus intéressantes que celles des verres, tout en gardant les mêmes propriétés optiques. En effet, elles sont plus résistantes aux chocs thermiques et/ou aux chocs mécaniques que les

verres. Par ailleurs, via un traitement thermique adapté, les vitrocéramiques présentent généralement le même domaine de transparence que celui des verres originels.

Depuis une dizaine d'années, différents systèmes tellurites ont été étudiés en vue d'élaborer des vitrocéramiques transparentes, en faisant cristalliser une ou plusieurs phases au sein de la matrice vitreuse, tout en contrôlant le traitement thermique appliqué. Or, dans le but de développer et d'utiliser les vitrocéramiques à base d'oxyde de tellure comme matériaux pour l'optique non linéaire, la compréhension du comportement thermique des verres de base est indispensable. Ainsi, à travers l'étude de la stabilité thermique et du comportement à la cristallisation des verres tellurites, de nouvelles vitrocéramiques transparentes ont été découvertes au sein de plusieurs systèmes tellurites et certaines compositions ont pu générer un signal de seconde harmonique [15, 18, 89-93].

Les études de génération de seconde harmonique dans les vitrocéramiques transparentes à base de  $\text{TeO}_2$  ont essentiellement portées sur le système  $\text{TeO}_2 - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{K}_2\text{O}$ . Les différents auteurs se sont appuyés sur des études antérieures portant sur l'élaboration de verres transparents à base d'oxyde de tellure, contenant des cristaux ferroélectriques du composé  $\text{LiNbO}_3$  ou  $\text{KNbO}_3$ , par l'intermédiaire d'un processus de recristallisation des verres [94-96].

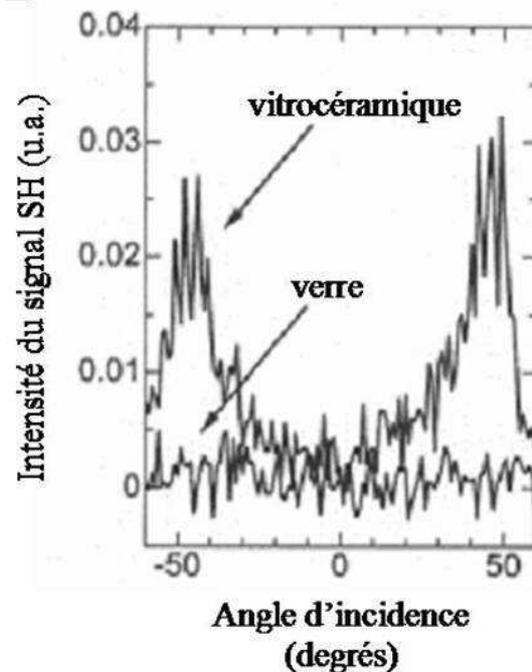
Ainsi, Shioya et al [97] ont réalisé des vitrocéramiques de composition molaire 70%  $\text{TeO}_2 - 15\% \text{Nb}_2\text{O}_5 - 15\% \text{K}_2\text{O}$ , contenant des nanoparticules d'une phase cristalline métastable de composition chimique  $(\text{K,Nb,Te})\text{O}_{2-y}$  de structure cubique faces centrées type fluorine déficitaire en atomes d'oxygène. Ils ont montré que ces vitrocéramiques possèdent une non linéarité optique d'ordre trois nettement plus élevée (d'un facteur quatre) que celle du verre de base et de ce fait présentent de bonnes aptitudes au doublage de fréquence. Une génération de seconde harmonique spontanée d'intensité comparable à celle des verres tellurites polés thermiquement a clairement été observée [89, 90]. Une légère distorsion de la structure cubique pourrait être à l'origine de la génération de seconde harmonique dans ces vitrocéramiques. Le choix de l'alcalin est également important puisque l'ajout du composé  $\text{K}_2\text{O}$  permet d'observer un signal de seconde harmonique, contrairement à l'ajout des composés  $\text{Li}_2\text{O}$  et  $\text{Na}_2\text{O}$ . Pourtant la même phase cristalline de structure cubique apparaît lors

de la recristallisation des verres des systèmes  $\text{TeO}_2 - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{TeO}_2 - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{Li}_2\text{O}$  et  $\text{TeO}_2 - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{Na}_2\text{O}$ . Une étude plus approfondie sur la stabilité thermique ainsi que sur les propriétés optiques des verres du système  $\text{TeO}_2 - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{K}_2\text{O}$ , a permis de suggérer que l'addition d'une quantité convenable d'oxyde de métal alcalin et d'une quantité d'oxyde de niobium, améliore la stabilité thermique des verres sans détériorer leurs bonnes propriétés optiques [98].

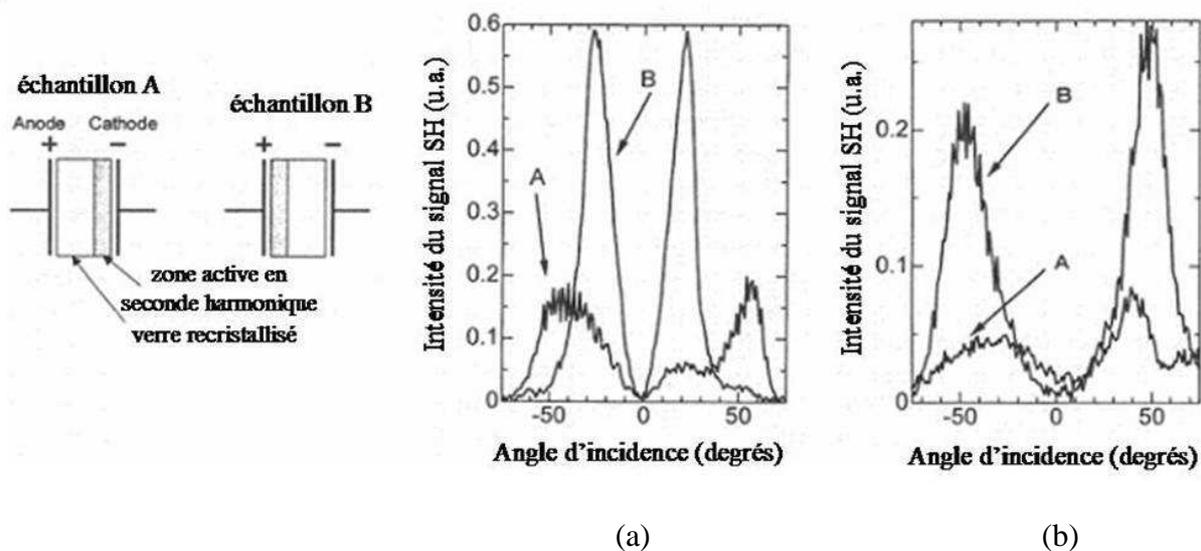
Bien évidemment, la maîtrise du traitement thermique appliqué est en rapport étroit avec l'étude de la stabilité thermique réalisée par analyse thermique différentielle (ATD) permettant de déterminer les températures de transition vitreuse  $T_g$  et de première cristallisation  $T_c$ , et passe également par une étude approfondie de la recristallisation des verres originels effectuée par diffraction des rayons X ; ceci étant indispensable afin d'obtenir des vitrocéramiques transparentes. Ainsi, Kim et al [83] ont testé différents traitements thermiques afin d'obtenir des vitrocéramiques transparentes au sein du système  $\text{TeO}_2 - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{Na}_2\text{O}$ . Pour un verre de composition molaire 80%  $\text{TeO}_2 - 10\% \text{Nb}_2\text{O}_5 - 10\% \text{Na}_2\text{O}$  présentant une température de transition vitreuse  $T_g = 341^\circ\text{C}$  et une température de première cristallisation  $T_c = 390^\circ\text{C}$ , un traitement à  $470^\circ\text{C}$  pendant 1 heure rend le verre de base totalement opaque et donc inexploitable optiquement. Un traitement thermique à  $400^\circ\text{C}$  pendant 1 heure permet d'obtenir une vitrocéramique transparente contenant des nanocristallites de l'ordre de 40 nm en taille. Enfin, un traitement thermique à deux paliers ( $370^\circ\text{C}$  pendant 1 heure puis  $400^\circ\text{C}$  pendant 1 heure) permet de différencier la nucléation de la croissance des cristallites et donc de mieux contrôler la taille des particules cristallisées et d'améliorer ainsi la transmission optique de la vitrocéramique élaborée.

Plus récemment, Sakai et al [92] ont étudié des vitrocéramiques de composition molaire 70%  $\text{TeO}_2 - 15\% \text{Nb}_2\text{O}_5 - 15\% \text{K}_2\text{O}$  ayant subi un traitement thermique à  $375^\circ\text{C}$  pendant 5 heures (nucléation cristalline à une température autour de  $T_g$ ) puis à  $425^\circ\text{C}$  pendant 1 heure (croissance cristalline à une température inférieure à  $T_c$ ) et présentant une génération de seconde harmonique en surface anodique. Il s'avère que la cristallisation se fait essentiellement en surface et que le signal de seconde harmonique disparaît après polissage de

la zone cristallisée. Ce résultat a été approfondi par Tamagawa et al [15] à partir d'une matrice vitreuse de composition molaire 68%  $\text{TeO}_2$  – 15%  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  – 15%  $\text{K}_2\text{O}$  – 2%  $\text{MoO}_3$  (KNTM) dans laquelle des nanocristallites de l'ordre de 40 nm en taille sont apparues après un traitement thermique à 375°C pendant 5 heures puis à 415°C pendant 5 heures. Alors que le verre originel ne présente pas de signal de seconde harmonique, la vitrocéramique de même composition montre un signal d'intensité néanmoins très faible et observable seulement dans une région proche de la surface. L'intensité du signal de seconde harmonique est alors largement amplifiée par un traitement de poling thermique (210°C, 2 kV, 40 minutes) et elle est par ailleurs plus importante si la zone active en non linéarité de second ordre se trouve du côté de la surface anodique (comme dans le cas des verres polés) (figures 18 et 19).



**Figure 18. Franges de Maker de la vitrocéramique transparente KNTM ainsi que du verre précurseur**



**Figure 19. Franges de Maker de la vitrocéramique transparente KNTM polée thermiquement. Le faisceau laser est irradié sur la surface de l'échantillon en contact avec la cathode (a) ou en contact avec l'anode (b) lors du traitement de poling.**

Cette étude amène à penser que la combinaison d'une nanocristallisation et d'un traitement de poling thermique améliore considérablement l'intensité de seconde harmonique dans les verres, sans pour autant certifier que la présence de cristallites soit impliquée dans l'obtention d'un signal.

Le phénomène correspondant à une légère distorsion de la phase cristalline de structure cubique, qui engendrerait une génération de seconde harmonique dans les vitrocéramiques du système  $\text{TeO}_2 - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{K}_2\text{O}$ , mais qui reste jusque là une explication relativement implicite, a été récemment élucidée par Hart et al [99]. En effet, la combinaison des études par diffraction des rayons X et par diffraction des neutrons a permis de déterminer la structure de la phase cristalline qui est orthorhombique et non cubique de type fluorine. Cette phase orthorhombique non centrosymétrique, correspondant à une simple distorsion de la structure cubique, permettrait alors d'expliquer l'apparition d'une génération de seconde harmonique dans les vitrocéramiques du système  $\text{TeO}_2 - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{K}_2\text{O}$ .

D'autres vitrocéramiques transparentes de composition molaire 70%  $\text{TeO}_2$  – 15%  $\text{TiO}_2$  – 15%  $\text{BaO}$  contenant la phase cristalline de structure cubique  $\text{BaTiO}_3$  ont été également étudiées depuis quelques années [91, 100, 101]. Des résultats similaires à ceux observés pour le système  $\text{TeO}_2$  –  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  –  $\text{K}_2\text{O}$  ont été obtenus. En effet, la phase cristallisée  $\text{BaTiO}_3$  est présente seulement dans une région proche de la surface des matériaux. L'intensité du signal de seconde harmonique généré en surface anodique après poling, d'une part peut atteindre selon le traitement thermique appliqué des valeurs de l'ordre de 3,65 pm/V, valeur nettement plus élevée que celles mesurées dans les verres tellurites polés thermiquement, et d'autre part proviendrait de la faible distorsion tétragonale de la structure cubique de la phase cristalline  $\text{BaTiO}_3$ . Le polissage de la zone surfacique cristallisée engendre alors la disparition du signal de seconde harmonique. Comme démontré précédemment, un traitement de poling thermique sur les vitrocéramiques permet d'accroître considérablement l'intensité du signal de seconde harmonique ; ce résultat s'expliquant par le fait que la phase cristalline  $\text{BaTiO}_3$  apparaîtrait plus sous la forme tétragonale que sous la forme cubique sous l'effet du poling [91].

Plus récemment, de nouveaux systèmes tellurites de compositions originales ont été étudiés. Fujimoto et al [102] ont élaboré des vitrocéramiques transparentes au sein du système  $\text{TeO}_2$  –  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  –  $\text{BaO}$  comportant des nanocristaux de structure de type fluorine. Silva et al [86] quant à eux se sont penchés sur les verres et les vitrocéramiques transparentes du système  $\text{TeO}_2$  –  $\text{PbF}_2$  –  $\text{CdF}_2$  et ont identifié les différentes phases cristallines par l'intermédiaire d'analyses par diffraction des rayons X ainsi que par spectroscopie d'absorption des rayons X (EXAFS). Aucune mesure de génération de seconde harmonique n'a cependant été réalisée sur ces vitrocéramiques.

Les vitrocéramiques tellurites transparentes représentent donc des nouveaux matériaux pour l'optique non linéaire. La combinaison d'une (nano)cristallisation homogène, respectant la transparence du matériau, et d'un traitement de poling thermique permettrait d'engendrer un signal de seconde harmonique d'intensité nettement plus élevée que celle enregistrée sur les verres originels. Le plus délicat à réaliser réside dans le traitement thermique et plus particulièrement dans le contrôle de la croissance cristalline afin d'obtenir des nanoparticules

cristallisées dont la taille ne devrait pas dépasser une centaine de nm pour limiter les pertes par diffusion de la lumière.

### 3.6 Choix du système tellurite étudié et objectif de cette étude

#### 3.6.1 Verres à base de $TeO_2$ , matériaux pour l'optique non linéaire

Depuis peu, les verres tellurites suscitent un très grand intérêt pour la génération de seconde harmonique puisque la possibilité de doublage de fréquence a effectivement été démontrée lorsque ces verres sont soumis à un traitement de poling [67, 76, 81, 82] ou à un traitement thermique, ce dernier amenant à une nanocristallisation partielle du verre [15, 18, 90, 97].

Malgré une forte absorption dans le domaine de l'ultraviolet, entre 200 nm et 400 nm, les verres à base de  $TeO_2$  présentent plusieurs intérêts vis-à-vis de la non linéarité d'ordre deux ( $\chi^{(2)}$ ) :

- Leurs susceptibilités non linéaires d'ordre trois ( $\chi^{(3)}$ ) sont parmi les plus élevées pour des verres oxydes ; leurs valeurs représentent de 20 à 60 fois celles de la silice [103].
- Les verres tellurites possèdent une température de transition vitreuse  $T_g$  relativement basse, permettant un traitement de poling thermique à une température proche mais néanmoins inférieure à  $T_g$ . De plus, un poling à basse température évite de dégrader l'échantillon.

#### 3.6.2 Les verres du système $TeO_2 - WO_3$

Cette étude a porté sur les verres du système  $TeO_2 - WO_3$  essentiellement parce qu'ils présentent une grande stabilité thermique, une forte tenue mécanique, une facilité d'élaboration mais surtout parce qu'ils possèdent une susceptibilité non linéaire d'ordre trois parmi les plus élevée des verres oxydes [104].

Le but étant d'observer une génération de seconde harmonique dans les verres et les vitrocéramiques du système  $\text{TeO}_2 - \text{WO}_3$ , les matériaux étudiés doivent répondre à plusieurs critères basés sur les mécanismes envisagés pour la génération de seconde harmonique :

- Ils doivent a priori posséder un fort  $\chi^{(3)}$  afin d'induire une susceptibilité non linéaire d'ordre deux macroscopique  $\chi^{(2)}$ , via l'interaction avec le champ électrostatique interne lors du traitement de poling.
- Ils peuvent comporter, via des traitements thermiques adaptés, des cristallites de phases non centrosymétriques engendrant directement un  $\chi^{(2)}$  macroscopique.

De ce fait, nous nous sommes focalisés sur une composition particulière, qui est la composition molaire 84,15%  $\text{TeO}_2 - 14,85\% \text{WO}_3 - 2\% \text{SbO}_{1,5}$ . Cette composition a été retenue pour trois raisons majeures :

- Le comportement thermique de ce verre montre la cristallisation de la phase  $\text{TeO}_2 \gamma$  qui est non centrosymétrique.
- La valeur de la susceptibilité non linéaire d'ordre trois est très élevée :  $\chi^{(3)} = 400 \cdot 10^{-23} \text{ m}^2/\text{V}^2$  pour une composition voisine 90%  $\text{TeO}_2 - 10\% \text{WO}_3$  (valeur donnée pour une mesure faite à la longueur d'onde  $\lambda = 0,8 \mu\text{m}$ ).
- Des études antérieures ont présenté les verres de composition molaire 80%  $\text{TeO}_2 - 20\% \text{WO}_3$  polés thermiquement comme étant ceux qui possèderaient la plus forte susceptibilité non linéaire d'ordre deux  $\chi^{(2)}$  jamais obtenue dans les verres tellurites, soit une valeur estimée de 2,1 pm/V [76] (cf paragraphe précédent 3.4), résultat pouvant cependant soulever des questions quant à l'obtention de cette valeur.

### 3.6.3 Objectif de l'étude

L'objectif de cette étude se décompose en deux parties :

- Il s'agit d'élaborer des verres de composition molaire 84,15%  $\text{TeO}_2 - 14,85\% \text{WO}_3 - 2\% \text{SbO}_{1,5}$ , qui est une composition proche de 85%  $\text{TeO}_2 - 15\% \text{WO}_3$  à partir de laquelle il est possible de réaliser une recristallisation de la phase non centrosymétrique

TeO<sub>2</sub> γ. Une faible quantité de Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de 2 % en moles est ajoutée dans le but d'éclaircir les verres élaborés. Ceux – ci sont testés en génération de seconde harmonique après un traitement de poling thermique sous des conditions optimales.

- Des tests similaires sont effectués en parallèle sur des vitrocéramiques de même composition que les verres originels, avant puis après un traitement de poling thermique, afin d'une part de montrer le mécanisme prédominant à l'origine de ce phénomène non linéaire de second ordre et d'autre part d'évaluer le rôle de la phase non centrosymétrique TeO<sub>2</sub> γ dans l'obtention d'un signal de seconde harmonique.

## Deuxième partie

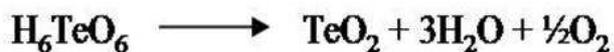
# Techniques expérimentales

### 1 Les produits de départ

Différents produits ont été utilisés lors de la synthèse des composés du système étudié : TeO<sub>2</sub> – WO<sub>3</sub>.

#### 1.1 Le dioxyde de tellure

Le dioxyde de tellure TeO<sub>2</sub> utilisé au laboratoire est obtenu par décomposition de l'acide orthotellurique H<sub>6</sub>TeO<sub>6</sub> (Aldrich 99%+) à 550°C pendant 24 heures selon la réaction :



Le dioxyde de tellure obtenu correspond à la variété paratellurite TeO<sub>2</sub> α.

## 1.2 L'oxyde de tungstène

L'oxyde de tungstène  $\text{WO}_3$  utilisé est un produit commercial Aldrich (99%+), correspondant à la variété monoclinique  $\text{WO}_3 \gamma$ . Le produit est chauffé à  $500^\circ\text{C}$  avant utilisation.

## 1.3 L'oxyde d'antimoine

L'oxyde d'antimoine  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  utilisé est un produit commercial Merck, de pureté 99%+. Il est ajouté en faible quantité (2% en moles) dans le but d'éclaircir les pastilles vitreuses.

# 2 Conditions de synthèse

## 2.1 Préparation des compositions vitreuses

Les produits de départ  $\text{TeO}_2$ ,  $\text{WO}_3$  et  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  sont mélangés en proportions déterminées dans un mortier en agate. Les mélanges sont ensuite placés dans un tube en or scellé. Puis ils sont introduits dans un four à  $800^\circ\text{C}$  pendant 20 minutes. Les mélanges fondus sont ensuite refroidis par trempe classique à l'air. La pesée systématique des échantillons avant et après réaction, permet de vérifier que l'intégrité du mélange réactionnel est maintenue.

## 2.2 Préparation des pastilles vitreuses

Pour la composition molaire choisie 84,15%  $\text{TeO}_2$  – 14,85%  $\text{WO}_3$  – 2%  $\text{SbO}_{1,5}$ , les produits de départ sont mélangés en proportions déterminées, broyés dans un mortier en agate, placés dans un creuset en platine, puis chauffés dans un four à moufle à  $800^\circ\text{C}$ . La température est maintenue constante environ 20 à 30 minutes de façon à obtenir un mélange homogène tout en évitant l'évaporation des constituants réactionnels. Les verres sont obtenus

par trempe classique à l'air en versant le liquide à l'intérieur d'un anneau de laiton de diamètre 10 mm et d'épaisseur 3 mm sur un bloc de laiton, tous deux préchauffés à une centaine de degrés environ. Cette méthode de préparation des verres est appelée « méthode du marteau et de l'enclume ». La vitesse de refroidissement du mélange pour l'obtention du verre est estimée selon Malugani [105] à  $10^4$ °C/s. Pour augmenter la résistance mécanique des verres contre les chocs thermiques, un recuit à une température inférieure à la température de transition vitreuse est nécessaire, soit un recuit à 300°C pendant 10 heures avec un refroidissement à une vitesse de 2°C/min jusqu'à la température ambiante.

Les pastilles vitreuses ainsi obtenues sont finement polies (polissage optique) afin d'obtenir des surfaces planes et parallèles (500 µm d'épaisseur), étape essentielle pour les analyses ultérieures, détaillées dans la partie suivante.

### 2.3 Elaboration de vitrocéramiques

Les pastilles vitreuses polies subissent différents traitements thermiques afin de cristalliser des particules à l'intérieur de la matrice vitreuse. Pour cela, elles sont placées sur une plaque en platine dans un creuset en alumine puis introduites dans un four équipé d'un système de contrôle de la température, du temps de palier, de la vitesse de montée et de descente en température. Les expérimentations sont renouvelées dans le même four pour que les résultats obtenus puissent être reproductibles et comparables.

Différents traitements thermiques sont réalisés en faisant varier la température et le temps de(s) palier(s).

### 3 Méthodes d'analyse

#### 3.1 Caractérisation structurale : analyse par diffraction des rayons X

##### 3.1.1 *Echantillons pulvérulents*

L'étude de la recristallisation de la composition vitreuse étudiée a été réalisée par diffraction des rayons X en fonction de la température. Le diffractomètre utilisé (montage Bragg – Brentano), de type Siemens D5000, est équipé d'une chambre en température Anton Parr (HTK10) et d'un détecteur linéaire Elphyse d'angle d'ouverture de  $14^\circ$ . Le porte – échantillon qui sert d'élément chauffant est en platine. La radiation utilisée est celle du cuivre ( $K\alpha$ ). L'échantillon, déposé sous forme de poudre, est chauffé à différentes températures. La vitesse de chauffe est de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ . Le diagramme de diffraction des rayons X est enregistré après un recuit de 10 minutes à chaque température sur un intervalle angulaire en  $2\theta$  compris entre  $14^\circ$  et  $90^\circ$  (le pas d'acquisition est de  $0,02^\circ$ , la durée d'acquisition par diagramme est de 15 minutes).

##### 3.1.2 *Pastilles recristallisées*

Les pastilles recristallisées ont été systématiquement analysées par diffraction des rayons X à l'aide d'un diffractomètre de type Siemens D5000. Cette analyse permet de vérifier si les vitrocéramiques élaborées sont amorphes, partiellement ou totalement cristallisées.

L'étude de la cristallisation de surface des vitrocéramiques a été réalisée en diffraction asymétrique des rayons X, le faisceau incident étant pseudo parallèle. Le montage consiste en un générateur INEC équipé d'un monochromateur avant Ge (220) et d'un détecteur courbe à localisation GPS 590. La radiation utilisée est celle du cuivre ( $K\alpha$ ).

## 3.2 Analyse thermique : analyse calorimétrique différentielle

Les échantillons vitreux ont été analysés par analyse calorimétrique différentielle sous atmosphère contrôlée d'air reconstitué.

Les températures de transition vitreuse ( $T_g$ ), de cristallisation ( $T_c$ ) et de liquidus ( $T_l$ ) ont été déterminées au moyen d'un appareil de type Netsch STA 409. Les échantillons sous forme de poudre, de masse d'environ 30 mg, sont placés dans des petits creusets en platine non scellés. Les expérimentations sont réalisées de 20 à 650°C avec une vitesse de chauffe de 10°C/min.

La température de transition vitreuse  $T_g$  est mesurée au point d'inflexion du changement de pente du signal calorimétrique associé à cette transition. La température de cristallisation  $T_c$  est obtenue en prenant l'intersection de l'extrapolation de la pente du pic exothermique avec l'extrapolation de la ligne de base. La température de liquidus  $T_l$  correspond à l'intersection de l'extrapolation de la ligne de base et de l'extrapolation de la pente du pic endothermique.

Les énergies des différents événements thermiques sont obtenues à partir de l'aire des pics correspondants.

## 3.3 Spectroscopie ultraviolet – visible

L'absorption moléculaire dans le domaine ultraviolet – visible dépend de la structure électronique de la molécule. L'absorption d'énergie est quantifiée et résulte du passage des électrons d'orbitales de l'état fondamental vers des orbitales d'un état excité d'énergie supérieure [106].

Le spectre ultraviolet – visible est un graphique représentant l'intensité d'absorption (absorption ou transmittance) en fonction de la longueur d'onde.

Les spectres de transmission sont enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre double faisceau UV – Vis – NearIR CARY 5000 de marque Varian. Les longueurs d'ondes sont comprises entre 300 nm et 1600 nm.

## 3.4 Spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge est une spectroscopie d'absorption dont le principe repose sur l'absorption du rayonnement infrarouge par le matériau [106]. Le principe de la spectrométrie infrarouge s'appuie sur les énergies mises en jeu qui sont principalement des énergies de vibration (IR proche) voire de rotation (IR lointain). Les radiations infrarouges de fréquences comprises entre  $4000$  et  $400 \text{ cm}^{-1}$  sont absorbées par le matériau en tant qu'énergie de vibration moléculaire. Cette absorption est alors quantifiée et le spectre de vibration apparaît sous forme de bandes. La fréquence, ou la longueur d'onde d'absorption dépend des masses relatives des atomes, de la constante de force des liaisons entre noyaux atomiques ainsi que de la géométrie des atomes. La position des bandes dans un spectre infrarouge est présentée en unité de nombre d'onde ( $\bar{\nu}$ ) qui est proportionnel à l'énergie de vibration. Les intensités des bandes peuvent être exprimées soit en transmittance (T) soit en absorbance (A). La transmittance est le rapport de la puissance radiative transmise par l'échantillon sur la puissance radiative incidente. L'absorbance est le logarithme de l'inverse de la transmittance :

$$A = \log (1/T)$$

Les spectres infrarouges sont réalisés sur un appareil Perkin Elmer FT-IR Spectrum 1000. Les nombres d'onde s'étendent de  $4000$  à  $400 \text{ cm}^{-1}$ .

## 3.5 Méthodes de diffusion Raman

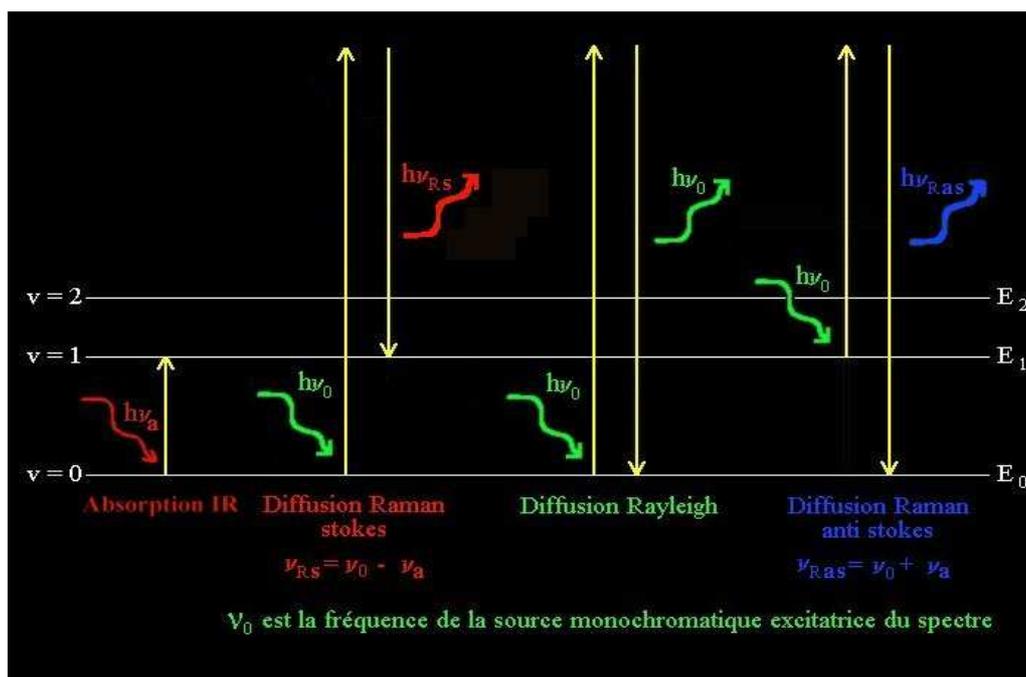
### 3.5.1 Principe de l'effet Raman

Dans une expérience de diffusion Raman, l'échantillon est soumis à une onde électromagnétique monochromatique, de fréquence  $\nu_0$  généralement située dans le visible et produite par un laser. La majeure partie du faisceau incident est transmise, mais une petite partie de la lumière est diffusée (changement de direction de propagation n'obéissant pas aux lois de l'optique géométrique). Or, lorsque l'échantillon est transparent dans le visible, cas des verres étudiés ici, l'énergie des photons incidents  $h\nu_0$  reste inférieure à celle des premiers niveaux électroniques excités. Le phénomène d'absorption n'est alors pas observé ; seuls les

processus de diffusion ordinaire peuvent intervenir. L'analyse en fréquence de cette lumière diffusée met alors en évidence :

- une composante de même nombre d'onde que le faisceau incident ( $\nu = \nu_0$ ) : la diffusion élastique ou diffusion Rayleigh,
- une composante de nombre d'onde différente du faisceau incident ( $\nu \neq \nu_0$ ) : la diffusion inélastique ou diffusion Raman.

Le schéma ci-dessous montre l'exemple d'une molécule possédant deux niveaux d'énergie de vibration ( $\nu = 1$  et  $\nu = 2$ ) et soumise à une onde électromagnétique. Suivant la fréquence (donc l'énergie) des photons incidents, plusieurs phénomènes sont observés :

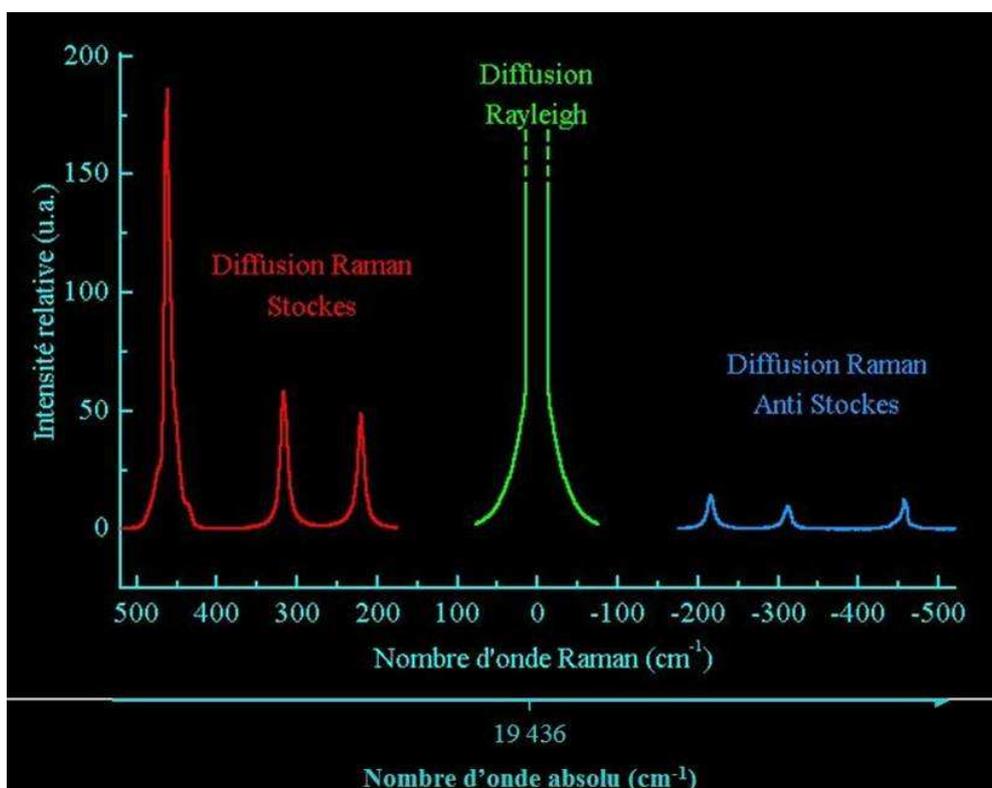


**Figure 20. Phénomènes de la diffusion élastique et inélastique**

Si le photon incident a une énergie très supérieure aux énergies de vibration, on observe un phénomène de diffusion :

- **Rayleigh**, si les photons incident et diffusé ont même énergie,

- **Raman Stokes**, si le photon diffusé est à plus faible énergie. Le photon incident cède à la molécule au repos une quantité d'énergie correspondant à l'énergie de vibration nécessaire à la transition de l'état fondamental  $E_0$  ( $\nu = 0$ ) à l'état excité  $E_1$  ( $\nu = 1$ ),
- **Raman Anti Stokes**, si le photon diffusé est à plus grande énergie. La molécule dans un état excité cède au photon incident une quantité d'énergie correspondant à l'énergie de vibration lors de la transition de l'état excité  $E_1$  ( $\nu = 1$ ) à l'état fondamental  $E_0$  ( $\nu = 0$ ).



**Figure 21. Phénomène de diffusion en fonction de nombre d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ )**

On s'intéresse, pour cette étude, à la diffusion Raman Stokes.

### 3.5.2 Conditions d'enregistrement

Les spectres Raman ont été réalisés à l'aide d'un spectromètre de type Dilor – Jobin Yvon G 4000, modèle X-Y, équipé d'un laser à Argon  $\text{Ar}^+$  comme source excitatrice de longueur d'onde 514,5 nm. Le faisceau laser est focalisé sur un diamètre de  $1\mu\text{m}$  au niveau de

l'échantillon à l'aide d'un objectif de microscope (x 50 ou x 100). La lumière Raman rétrodiffusée est collectée par ce même objectif et transmise vers le détecteur CDD. Les spectres sont enregistrés en lumière diffusée non polarisée entre 200 et 1200  $\text{cm}^{-1}$  avec une résolution spectrale d'environ 4,5  $\text{cm}^{-1}$  au niveau de la source excitatrice. Les mesures sont effectuées pour une faible puissance de la source laser (< 100 mW) dans le but d'éviter toute détérioration de l'échantillon.

## 3.6 Spectroscopie d'absorption des rayons X

### 3.6.1 Le principe de l'analyse

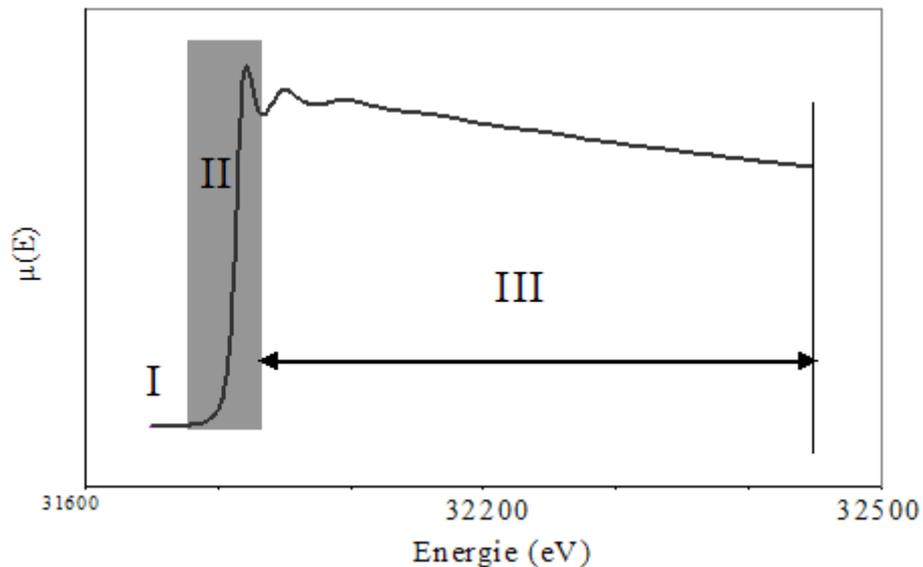
Le mécanisme de l'absorption des rayons X est basé sur l'effet photoélectrique, c'est-à-dire l'absorption d'un photon X qui engendre l'excitation ou l'éjection d'un électron d'une couche profonde de l'atome (K, L, ...) vers le continuum. Le spectre d'absorption représentant la variation du coefficient d'absorption  $\mu$  du matériau en fonction de l'énergie est obtenu à partir de la mesure de l'intensité transmise  $I$  (loi de Beer-Lambert) par un échantillon homogène d'épaisseur  $x$ , soumis à un faisceau monochromatique d'énergie  $E$  et d'intensité  $I_0$  :

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

où  $\mu(E)$  est le coefficient d'absorption linéaire du matériau à l'énergie  $E$ .

Le spectre d'absorption présente des discontinuités en fonction de l'énergie. Un brusque accroissement de ce coefficient correspondant à la libération d'un photoélectron à vitesse nulle est appelé seuil d'absorption. La position en énergie du seuil est caractéristique d'un élément donné et de son état d'oxydation, c'est ce qui rend cette technique d'analyse sélective. Les seuils d'absorption sont les suivants [107]:

- K pour un électron éjecté de l'orbitale 1s de nombre quantique  $m_l = 0$
- $L_I$  pour un électron éjecté de l'orbitale 2s de nombre quantique  $m_l = 0$
- $L_{II}$  pour un électron éjecté de l'orbitale  $2p_{1/2}$  de nombre quantique  $m_l = -1, 0, 1$
- $L_{III}$  pour un électron éjecté de l'orbitale  $2p_{3/2}$  de nombre quantique  $m_l = -1, 0, 1$



**Figure 22. Allure d'un spectre d'absorption des rayons X**

L'allure générale d'un spectre d'absorption peut être définie en trois parties (figure 22) :

- Zone I : région avant le seuil d'absorption, encore appelée préseuil. Cette zone peut avoir une structure fine susceptible de nous donner des informations sur la configuration et la symétrie du site autour de l'atome sondé.
- Zone II : cette région correspond au XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure), elle s'étend jusqu'à environ 50 eV après le seuil. L'étude de ce domaine pourra donner des informations sur la structure électronique de l'atome étudié ainsi que sur la nature des liaisons chimiques mises en jeu. Ici, le coefficient d'absorption est essentiellement affecté par les phénomènes de diffusion multiple de l'électron éjecté sur les atomes voisins de l'atome excité.
- Zone III : C'est le domaine des grandes énergies, il s'étend de 50 à 1000 eV après le seuil, il correspond au domaine EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure). Dans cette zone les phénomènes de diffusion simple sont majoritaires et le coefficient d'absorption décroît de manière monotone. L'apparition de structures fines (oscillations EXAFS) est le résultat de la réponse de l'environnement de l'atome sondé, soit

essentiellement des phénomènes de simple rétrodiffusion de l'électron éjecté sur les atomes voisins (à une dizaine d'angströms au maximum de l'atome absorbeur) vers l'atome initialement excité.

### 3.6.2 L'appareillage

Les spectres d'absorption des rayons X ont été enregistrés au LURE (Laboratoire pour l'Utilisation du Rayonnement Electromagnétique) à Orsay (France) sur le poste de travail EXAFS IV situé sur la ligne de lumière D4 issue d'un aimant de courbure de l'anneau de stockage DCI (Dispositif de Collision IGLOO). Cet anneau peut fournir une énergie de 1,85 GeV pour une intensité moyenne de 250 mA.

Le dispositif expérimental comprend un monochromateur à réflexion de Bragg, des détecteurs mesurant l'intensité avant ( $I_0$ ) et après ( $I$ ) la traversée de l'échantillon et un système informatisé (acquisition des données, pilotage du monochromateur et de la table).

Le faisceau blanc de rayons X émis par l'anneau de stockage DCI est collimaté par une fente d'entrée qui le délimite (réglage avec un micromètre). Il est en fait rendu monochromatique par diffraction sur les plans atomiques d'un monocristal suivant la loi classique de Bragg. Le poste de travail EXAFS IV est équipé d'un certain nombre de monocristaux Si et Ge dont les différentes orientations offrent une large bande spectrale utilisable (tableau 5).

<b>Monocristal</b>	<b>Bande spectrale (keV)</b>	<b>Résolution <math>\Delta E / E \cdot 10^5</math> à 8 keV</b>
Si (111)	2,080 – 16,224	14,1
Si (111)	3,981 – 31,067	2,90
Si (400)	4,802 – 37,468	2,53
Ge (111)	1,996 – 15,574	32,64

**Tableau 5. Caractéristiques de quelques monochromateurs disponibles sur le poste EXAFS IV**

Le monochromateur du poste de travail EXAFS IV est constitué de deux monocristaux de tailles différentes et parallèles l'un à l'autre. Une première réflexion du faisceau sélectionne la longueur d'onde alors que la deuxième réflexion modifie seulement la direction du faisceau. Le choix des monocristaux dépend généralement de plusieurs paramètres, notamment du domaine énergétique souhaité et de la résolution en énergie. La calibration en énergie du monochromateur s'effectue à l'aide d'un composé de référence dont l'énergie du seuil d'absorption est répertoriée dans les tables.

Le monochromateur à double diffraction de Bragg présente cependant l'inconvénient de ne pas éliminer les radiations harmoniques d'ordre supérieur à  $n = 1$ ,  $n$  provenant de la formule :  $2d\sin\theta = n\lambda$ . Ces radiations harmoniques peuvent générer des perturbations dans les spectres d'absorption. Pour pallier ce problème, et donc éliminer les radiations harmoniques, il s'agit de légèrement désaccorder les cristaux par un dérèglement de leur parallélisme. C'est une méthode basée sur la différence de largeur des profils de réflexion des cristaux : si l'angle de Bragg de la première réflexion est  $\theta$  et celui de la deuxième réflexion est  $\theta + \epsilon$ , il n'existe plus alors de recouvrement partiel des profils de réflexion des radiations fondamentales. Les radiations harmoniques sont ainsi éliminées au prix néanmoins d'une perte de flux non négligeable des radiations fondamentales.

Le dispositif offre trois modes de détection : une chambre à ionisation, un détecteur d'électrons ou un détecteur de fluorescence. Pour nos manipulations, c'est la chambre à ionisation qui a été retenue. Deux chambres sont placées sur le trajet du faisceau des rayons X de part et d'autre de l'échantillon. La mesure de l'intensité incidente  $I_0$  et de l'intensité transmise  $I_1$  est réalisée simultanément. Le choix du gaz contenu dans les chambres est fonction de l'énergie du faisceau des rayons X : un remplissage des chambres d'un mélange hélium He – néon Ne est effectué pour le seuil  $L_{III}$  de l'atome de tellure (4341 eV) et un remplissage à l'air pour les seuils  $L_I$  (12100 eV) et  $L_{III}$  (10207 eV) de l'atome de tungstène.

Par ailleurs, le rayonnement, de type synchrotron, est émis dans les courbures d'un anneau dans lequel sont injectés des particules positrons sous vide extrême. La ligne de

mesure est alors isolée de l'anneau par une fenêtre en béryllium. Pour éviter une trop forte absorption des rayons X et un endommagement des cristaux du monochromateur, celui-ci est placé dans un vide primaire. L'ensemble chambres – porte échantillon est placé sur une table susceptible de se déplacer verticalement pour suivre le décalage en hauteur du faisceau en fonction de l'énergie.

Pour cette étude, seule la technique XANES a été utilisée (seuil  $L_{III}$  de l'atome de Te et seuils  $L_I$  et  $L_{III}$  de l'atome de W).

### *3.6.3 Le traitement des données XANES*

Plusieurs spectres expérimentaux d'un même échantillon sont enregistrés puis additionnés dans le but d'améliorer la statistique et le rapport signal/bruit. Cette étape préliminaire s'effectue par l'intermédiaire d'un programme informatique élaboré sur Apple Macintosh.

Les étapes suivantes sont réalisées sur PC à l'aide du programme de calcul « Origin ». Le fond continu est alors extrait des données brutes, il est modélisé par une droite.

Le spectre est ensuite normalisé, le point de normalisation a été choisi à 80 eV après le seuil.

La dernière étape consiste alors en une comparaison qualitative des spectres traités entre eux mais surtout avec ceux des composés de référence cristallisés de structure connue.

### *3.6.4 Mise en forme des échantillons*

Cette étape est très délicate et extrêmement importante puisque l'absorption dépend directement de l'épaisseur  $x$  de l'échantillon :

$$\mu(E) = 1/x \ln(I_0/I)$$

D'un point de vue expérimental, il est conseillé de préparer des échantillons qui n'absorbent pas plus de 60% du faisceau initial.

Les échantillons ont été systématiquement réduits en poudre puis tamisés à 20  $\mu\text{m}$  afin d'obtenir une granulométrie homogène. A basse énergie (région du XANES), l'absorption des rayons X augmente, si bien que la concentration de l'échantillon ne doit pas être élevée. Pour cela, la poudre obtenue est dispersée dans de l'éthanol par ultrasons puis la solution est déposée par aspiration sur une membrane microporeuse. Le solvant aspiré, il ne reste plus qu'un film mince et homogène de l'échantillon sur la membrane.

### 3.7 Microanalyse par spectrométrie des rayons X

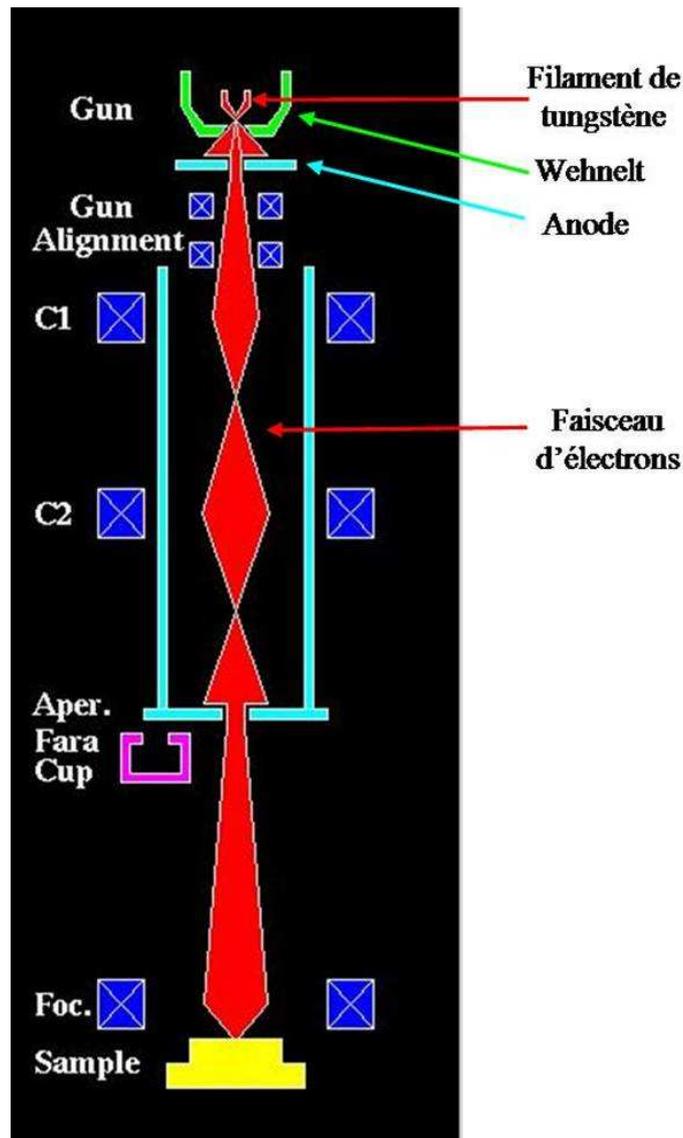
L'analyse de la composition chimique des matériaux vitreux a été effectuée au service CeCaMA (Centre de Caractérisation des Matériaux Avancés) à l'ICMCB par microsonde électronique en mode WDS (spectromètre à dispersion de longueur d'onde).

#### 3.7.1 Principe de la microsonde à spectrométrie de rayons X

Le principe physique de la microanalyse par spectrométrie de rayons X est la mesure du rayonnement X induit par bombardement électronique. Puisqu'il existe une relation entre l'intensité mesurée et la concentration, on peut quantifier l'échantillon en mesurant l'intensité des raies caractéristiques [108].

#### 3.7.2 Description de l'appareillage

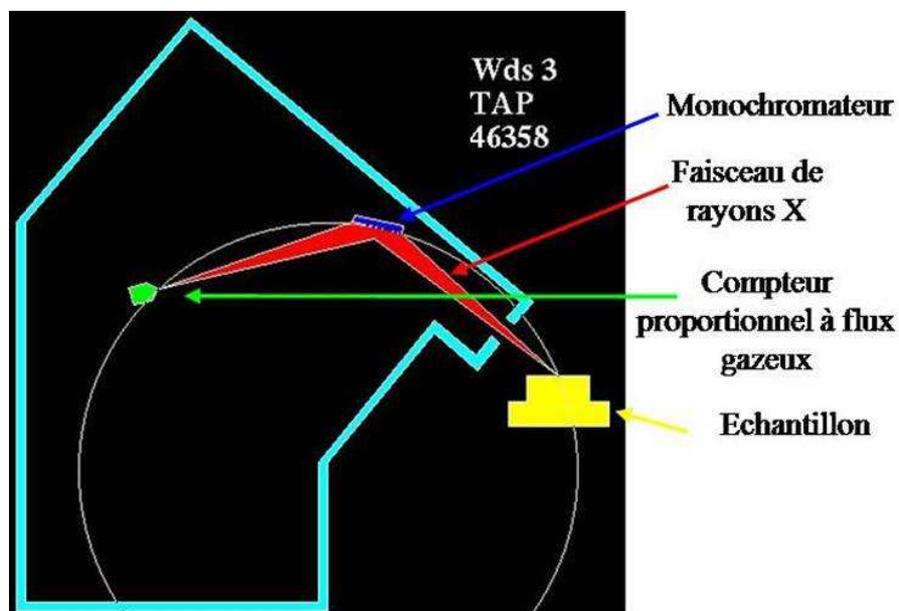
La microsonde électronique utilisée, de marque CAMECA type SX 100, est constituée d'un canon à électrons, d'une colonne électronique destinée à réduire le diamètre de la sonde électronique au niveau de l'échantillon, d'un dispositif interne de balayage du faisceau électronique, de détecteurs pour le rayonnement X, mais également d'un microscope optique.



**Figure 23. Schéma de l'appareillage de la microsonde des rayons X**

Le canon à électrons est constitué classiquement d'un filament de tungstène (la cathode) courbé en V pour localiser l'émission d'électrons à son extrémité et qui, parcouru par un courant, fournit un faisceau d'électrons. Le courant d'émission est contrôlé par une cage cylindrique, le Wehnelt, qui entoure le filament. Les électrons subissent alors une accélération entre le filament et l'anode. A l'intérieur de la colonne électronique, le faisceau d'électrons est tout d'abord recentré dans l'axe de la colonne par des bobines d'alignement. Il passe ensuite par une série de diaphragmes. Les lentilles condenseur C1 et C2 permettent de régler le courant afin que celui-ci soit stable en sortie du dernier diaphragme. Une cage de

Faraday, servant à mesurer le courant avec précision, peut être placée en sortie de colonne. Le faisceau d'électrons est enfin focalisé sur l'échantillon grâce à des lentilles de focalisation.



**Figure 24. Schéma du spectromètre à dispersion de longueur d'onde (WDS)**

Le faisceau de rayons X émis par l'échantillon est finalement détecté par des spectromètres à rayons X de type WDS, qui permettent de travailler simultanément sur trois éléments différents. Chaque spectromètre est constitué d'un monochromateur et d'un compteur proportionnel à flux gazeux. Le monochromateur, qui utilise la propriété cristalline de réflexion sélective du rayonnement X par une famille de plans réticulaires, permet de diffracter les rayons X selon la loi de Bragg :

$$2 d \sin \theta = n \lambda$$

où  $d$  est la distance interréticulaire,  $\lambda$  la longueur d'onde,  $\theta$  l'angle d'incidence et  $n$  l'ordre de réflexion. Les cristaux analyseurs utilisés pour chacun des trois spectromètres sont le fluorure de lithium LiF, le pentaérythriol PET et le phtalate acide de thallium TAP.

### 3.7.3 Conditions d'enregistrement

- La microsonde par spectrométrie des rayons X permet une analyse qualitative et quantitative dans un très petit volume de matière, de l'ordre du micron cube.

- La limite de détection est de 10 ppm en utilisant des spectromètres à dispersion de longueur d'onde (WDS).

- Elle permet l'analyse de tous les éléments de nombre atomique supérieur à 5 (Bore).

- C'est une méthode de mesure non destructive.

- La précision est de l'ordre du pourcentage ; elle est fonction de la concentration, de la tension d'accélération, du courant électronique, du temps de comptage, de l'élément mesuré, de la raie analysée, de l'échantillon et de l'état de surface.

- L'analyse peut être effectuée :

- en mode ponctuel : positionnement de la sonde sur un endroit précis de l'échantillon,

- en mode profil : déplacement linéaire du faisceau électronique ou de l'échantillon.

En mesurant la variation de l'émission des rayons X d'un élément donné, on obtient le profil de concentration correspondant. Ce mode peut être qualitatif ou quantitatif ; ce dernier nécessite un échantillon parfait sur tout le déplacement,

- en mode cartographie : on peut obtenir l'image de la distribution des éléments de l'échantillon.

Une analyse qualitative ainsi qu'une analyse quantitative ont été systématiquement réalisées sur les verres. Pour une microanalyse par rayons X précise, l'échantillon doit être impérativement plan et poli optiquement de façon à ce que les différences de niveau soient négligeables devant la pénétration des électrons qui est en moyenne de 1  $\mu\text{m}$ . Une surface rugueuse entraînerait des modifications importantes de l'émission des rayons X primaire et donc des concentrations calculées. Dans le cas de matériaux non conducteurs – cas des verres du système étudié –, il est nécessaire de métalliser la surface à examiner afin d'établir la continuité électrique entre l'échantillon et la masse de l'appareil et donc d'écouler les charges

apportées par le faisceau d'électrons. Cette couche de métallisation d'une quinzaine d'Angströms d'épaisseur est déposée par pulvérisation cathodique ; le matériau conducteur utilisé est l'or.

L'analyse qualitative peut être réalisée grâce à un spectromètre à sélection d'énergie (EDS). Les pics caractéristiques du spectre des rayons X émis apparaissant sur l'enregistrement, permettent d'identifier les éléments en présence.

L'analyse quantitative repose sur la détermination de la concentration massique des constituants d'un point donné de l'échantillon. Des accumulations de mesures sont effectuées sur les pics principaux. Les hauteurs des pics, une fois corrigées des effets de matrices, sont représentatives des concentrations massiques des éléments présents en surface. Pour une bonne précision de l'analyse, il faut adapter la tension d'accélération à l'énergie du rayonnement analysé et le courant de faisceau doit être suffisamment élevé afin que le rayonnement des rayons X recueilli soit intense.

Pour l'analyse de nos matériaux, une tension d'accélération des électrons de 20 kV est choisie quelque soit le type de mesures. En revanche, le courant de faisceau change selon le type d'analyses effectuées. Il sera de 5 nA pour des mesures « en pointé », c'est-à-dire pour des mesures relativement rapprochées (pas de l'ordre du  $\mu\text{m}$ ), la taille du faisceau correspondante est alors de 1  $\mu\text{m}$ . Il sera de 40 nA pour des mesures « en zone », c'est-à-dire pour des mesures nettement plus espacées (pas de 50  $\mu\text{m}$  minimum) et la taille du faisceau atteindra alors un diamètre de 10  $\mu\text{m}$ . En effet, une dégradation de l'échantillon ainsi qu'une migration d'un élément présent en très faible quantité sous l'impact du faisceau d'électrons sont possibles, ce qui implique d'adapter la dose par unité de surface du rayonnement incident.

### 3.8 Mesures des propriétés optiques non linéaires

Ces mesures ont été effectuées en collaboration avec Evelyne Fargin, ICMCB – Bordeaux (technique de poling thermique) et avec Vincent Rodriguez et Frédéric Adamietz,

LPCM – Bordeaux (mesures des indices linéaires ainsi que de la génération de seconde harmonique).

### 3.8.1 Mesures des indices linéaires

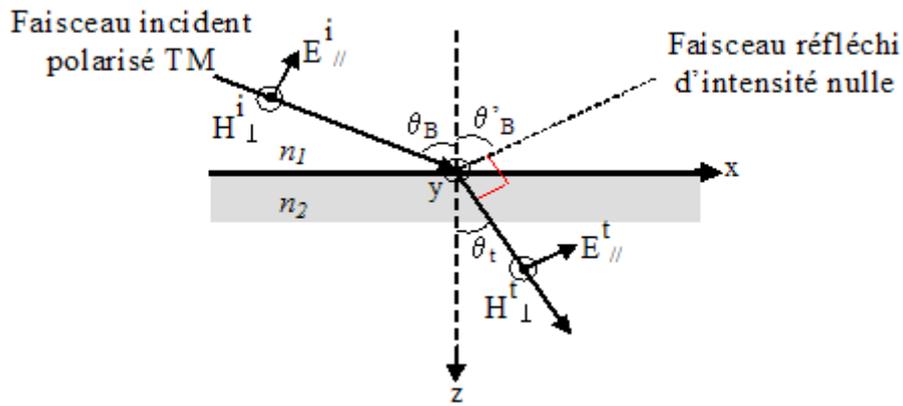
#### 3.8.1.1 Principe

Il est important de déterminer un certain nombre de paramètres généraux avant de simuler le signal de seconde harmonique mesuré sur nos matériaux. Les indices linéaires moyens mesurés à la fréquence fondamentale  $\omega$  et la fréquence harmonique  $2\omega$  en font partie, puisqu'ils permettent de mettre en évidence la dispersion des indices et d'estimer une longueur caractéristique du matériau non linéaire, appelée longueur de cohérence (définie par la suite dans le paragraphe 3.8.2.2.3).

La mesure des indices linéaires est basée sur la mesure de l'angle de Brewster à  $\omega$  et à  $2\omega$ .

→ *Incidence de Brewster [6] :*

L'expérience montre que les amplitudes respectives des ondes réfléchies et transmises varient avec l'angle d'incidence et qu'il existe même des conditions pour lesquelles le faisceau réfléchi a une amplitude nulle, toute l'énergie incidente étant alors emportée par le faisceau transmis. Ce phénomène a reçu le nom de phénomène de Brewster. Celui-ci consiste à étudier la variation de l'intensité réfléchie en fonction de l'angle d'incidence, lorsqu'un rayon lumineux polarisé linéairement est envoyé sur un matériau. Si la polarisation est (TM) – vecteur champ électrique  $E$  parallèle au plan d'incidence  $xz$  et vecteur champ magnétique  $H$  perpendiculaire à ce même plan d'incidence –, il existe une incidence particulière (incidence de Brewster) pour laquelle l'intensité réfléchie passe par un minimum égal à zéro, le faisceau transmis étant perpendiculaire à la direction qu'aurait le faisceau réfléchi si son intensité n'était pas nulle.



**Figure 25. Incidence de Brewster**

On appelle donc angle de Brewster, l'angle d'incidence  $\theta_B$  qui est tel que les faisceaux réfléchis et transmis soient orthogonaux :

$$\theta_B = \arctan n_2 / n_1 = \arctan n_2$$

$n_2$  et  $n_1$  correspondent aux indices de réfraction du matériau étudié et de l'air respectivement.

Cette formule simple n'est valable que dans le cas idéal de matériaux non absorbants sans interférence. Cependant, cette mesure reste imprécise dans le cas des verres étudiés ici. Il est nécessaire de ce fait d'étudier non pas le minimum seul de l'intensité réfléchie mais le profil entier de l'intensité de l'onde réfléchie dans une gamme donnée de l'angle d'incidence. La valeur des indices est alors obtenue en simulant l'intensité réfléchie mesurée par l'équation [109] :

$$R_p = \left( \frac{n_i \cos\theta - \sqrt{1 - \left(\frac{\sin\theta}{n_i}\right)^2}}{n_i \cos\theta + \sqrt{1 - \left(\frac{\sin\theta}{n_i}\right)^2}} \right)^2 \text{ avec } i = \omega \text{ et/ou } 2\omega$$

où  $R_p$  est l'amplitude de l'onde réfléchie,  $\theta$  l'angle d'incidence et  $n_i$  l'indice de réfraction mesuré à la fréquence fondamentale ( $i = \omega$ ) ou à la fréquence harmonique ( $i = 2\omega$ ).

La mesure des indices linéaires à  $\omega$  et à  $2\omega$  se fait directement sur le montage de mesure du signal de seconde harmonique. C'est une mesure faite en réflexion qui permet de collecter le signal réfléchi autour de l'angle de Brewster pour des valeurs de  $\theta$  comprises dans un domaine [15-80°].

### 3.8.1.2 Conditions d'enregistrement

Le montage de mesure du signal de seconde harmonique et donc des indices linéaires sera détaillé dans le paragraphe 3.8.2.3 et présenté à la figure 34. Il est composé d'un laser Nd : YAG en mode Q switch pulsé ( $f = 30$  Hz,  $\tau = 20$  ns) à 1064 nm.

Le faisceau laser est polarisé horizontalement (polarisation p dans le plan d'incidence) à l'aide du polariseur (en début de montage). Le faisceau incident fait un angle  $\pm\theta$  par rapport à la normale de la surface du matériau. Le faisceau réfléchi est, de la même façon que pour le faisceau incident, polarisé horizontalement (polarisation p) par un polariseur en fin de montage, puis détecté par un photomultiplicateur placé sur une platine de rotation (montage  $\theta - 2\theta$ ). Les mesures en réflexion à  $2\omega$  (532 nm) sont réalisées par doublage de fréquence de l'onde fondamentale à travers un cristal doubleur de fréquence  $\text{LiNbO}_3$ . Toute lumière parasite de pulsation autre que  $\omega$  ou  $2\omega$  est éliminée grâce au filtre interférentiel ( $\lambda = 1064$  nm et  $\lambda/2 = 532$  nm) en amont et en aval du montage. Finalement, le signal est enregistré par l'intermédiaire d'un oscilloscope et visualisé graphiquement sur ordinateur.

## 3.8.2 *Mesure de la génération de seconde harmonique*

### 3.8.2.1 Technique de poling thermique

Il a été expliqué précédemment (cf paragraphes 1.2 et 1.4 du chapitre I) qu'un matériau vitreux de part son isotropie optique, ne peut générer un signal de seconde harmonique. Néanmoins, il est possible de briser cette isotropie par l'intermédiaire d'un traitement de poling appliqué au verre et ainsi rendre possible la génération de seconde harmonique. Dans cette étude, nous nous sommes intéressés à la technique de poling thermique.

La conception et la réalisation de l'appareil de poling thermique sous vide (figure 26) ont été menées il y a quelques années par Brito Ferreira [110] dans le cadre de sa thèse à l'ICMCB.



**Figure 26. Vu d'ensemble du montage du poling thermique ainsi que les appareils de contrôle (alimentation haute tension (V), régulateur de température (T), jauge de vide secondaire (P))**

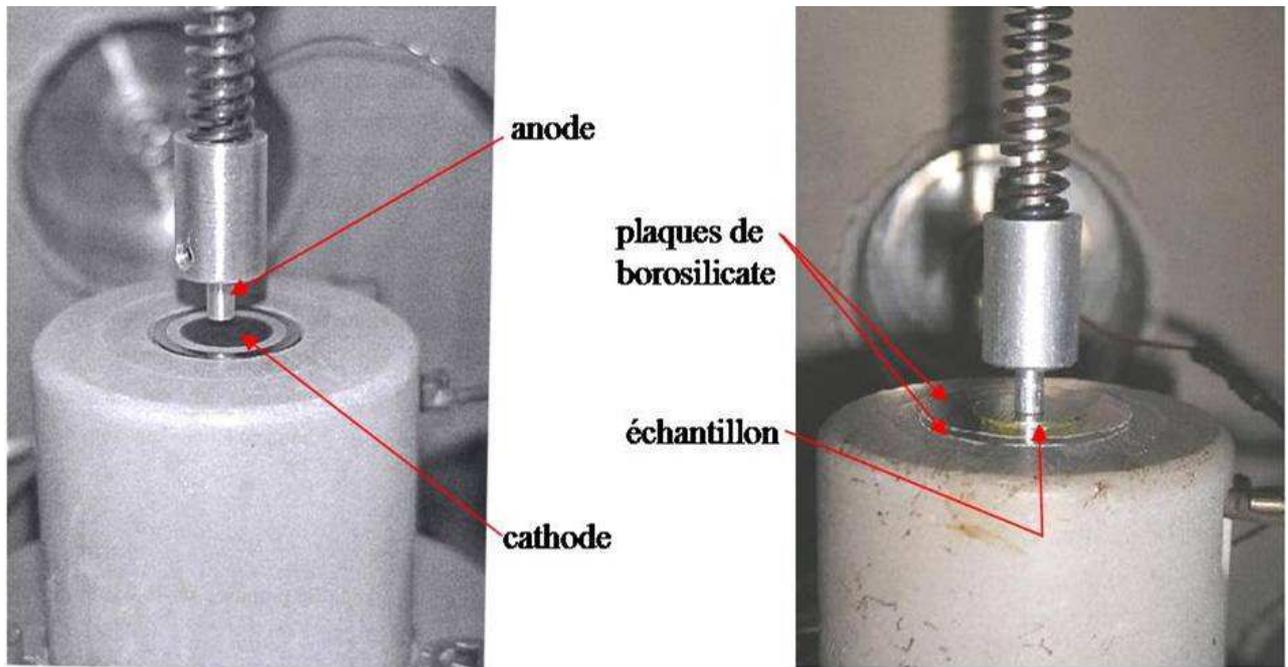
Le mode opératoire peut se décomposer en quatre étapes :

### ***1 – Préparation de l'échantillon (figures 27.a et b, 28)***

L'échantillon ( $\varnothing = 10$  mm,  $e = 500$   $\mu\text{m}$ ), préalablement poli optiquement, est placé entre deux électrodes planes, de diamètre  $\varnothing = 10$  mm en inconel pour assurer une bonne conductivité thermique (jusqu'à une température de  $400^{\circ}\text{C}$  maximum). L'anode est montée avec un ressort qui assure le contact entre les électrodes et l'échantillon. Quant à la cathode, elle sert à la fois d'électrode, d'élément chauffant et de support pour le matériau étudié. Deux

plaques extra fines de verre borosilicate sont intercalées entre l'échantillon et les électrodes afin de protéger l'échantillon de la haute tension.

Le « sandwich » ainsi préparé est ensuite inséré dans la cellule. La cellule est de symétrie cylindrique en acier-inox de dimensions  $H = 200$  mm et  $\varnothing = 250$  mm, le hublot frontal transparent permet d'observer la manipulation.



(a)

(b)

Figures 27.a et b. Photographies du contact anode – échantillon – cathode



Figure 28. Photographie de la cellule de poling

Elle est hermétique afin de permettre des expériences sous vide secondaire et d'éviter ainsi tout problème de formation d'arc électrique lors de la mise sous tension. Un vide primaire puis secondaire est réalisé à l'intérieur de la cellule grâce à une pompe turbomoléculaire qui permet d'atteindre un vide secondaire de l'ordre de  $10^{-6}$  mbar (figure 26 (V)).

## ***2 – Mise en équilibre thermique de l'échantillon***

Pendant la mise sous vide de la cellule de poling, l'échantillon est chauffé à une température d'environ 50°C inférieure à sa température de transition vitreuse. Le contrôle de la température (températures de fonctionnement de l'ordre de 400°C au maximum) est effectué à l'aide d'un régulateur (figure 26 (T)) et d'un thermocouple chromel – alumel placé au niveau de l'échantillon. L'élément chauffant est un four type « doigt chauffant » inclus dans la cathode. Le chauffage de l'échantillon est effectué par contact entre celui-ci et la cathode. La montée en température est relativement rapide (5°C/min).

## ***3 – Application de la haute tension***

Une fois l'équilibre thermique atteint et la pression de l'enceinte voisine de  $10^{-6}$  mbar, la haute tension (quelques kV/mm), assurée par une alimentation (figure 26 (P)), est appliquée pendant un temps adapté au type d'échantillons.

## ***4 – Trempe de l'échantillon***

L'échantillon est finalement refroidi jusqu'à la température ambiante tout en maintenant la haute tension. Le refroidissement se fait à l'aide d'un enroulement métallique autour de la cathode à l'intérieur duquel circule de l'air. Sous vide, la trempe est relativement lente, de l'ordre de 5 à 10°C/min. Une fois la température ambiante atteinte, l'alimentation de la haute tension est coupée et l'échantillon retiré de l'enceinte.

Il est possible de réaliser un traitement de « depoling ». Il consiste en un simple chauffage de l'échantillon polé à une température plus ou moins élevée selon le type de

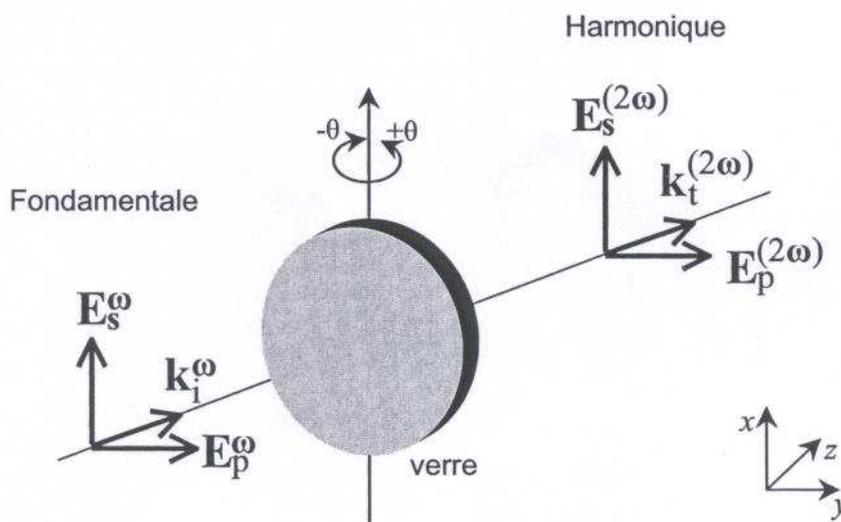
matériaux, pendant une heure sans application de la haute tension. Ce procédé thermique supprime alors la non linéarité d'ordre deux.

### 3.8.2.2 Description du modèle général d'analyse des franges de Maker

#### 3.8.2.2.1 Polarisation des ondes fondamentale et harmonique

Il est essentiel de définir tout d'abord le référentiel du laboratoire. Soit le repère  $(x, y, z)$ , l'axe  $z$  représente l'axe horizontal dans la direction du faisceau laser, l'axe  $x$  correspond à l'axe vertical perpendiculaire à l'axe  $z$  et l'axe  $y$  symbolise l'axe horizontal perpendiculaire à l'axe  $z$ . Le plan  $(y0z)$  définit le plan d'incidence. Enfin, la rotation de l'échantillon s'effectue autour de l'axe  $(0x)$ .

Dans le montage de génération de seconde harmonique, suivant le repère  $(x, y, z)$ , l'onde fondamentale  $\omega$  et l'onde harmonique  $2\omega$  sont polarisées linéairement suivant une direction parallèle (notée  $p$  comme « parallel ») ou perpendiculaire (notée  $s$  comme « senkrecht ») au plan d'incidence  $(y0z)$  [6].



**Figure 29. Illustration des polarisations  $s$  et  $p$  du champ électrique de l'onde fondamentale incidente et de l'onde harmonique transmise [110, 111]**

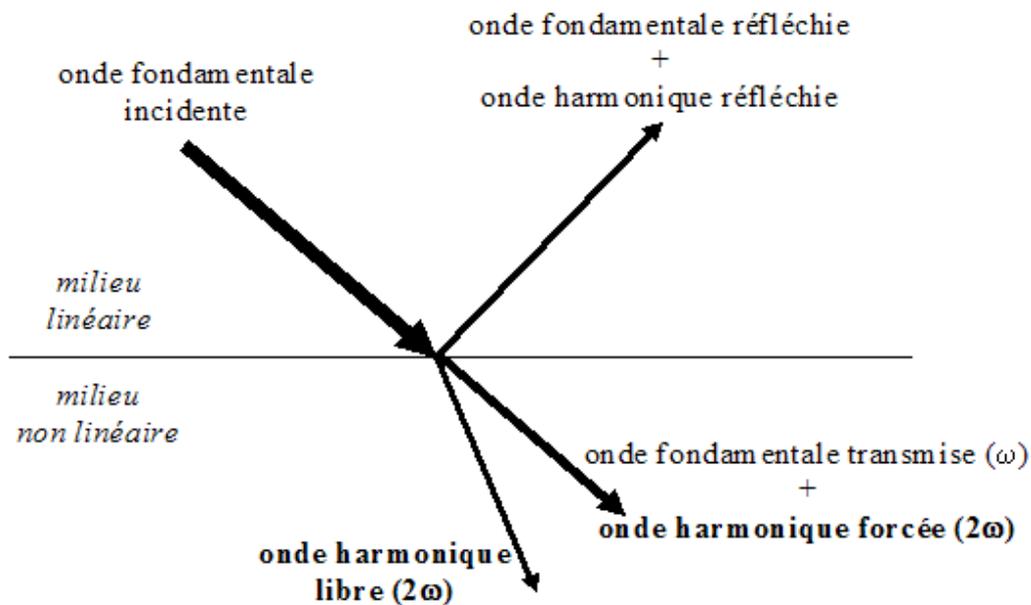
Où  $E_s(\omega)$ ,  $E_p(\omega)$ ,  $E_s(2\omega)$ ,  $E_p(2\omega)$  représentent les champs électriques de l'onde fondamentale  $\omega$  ou de l'onde harmonique  $2\omega$  polarisés perpendiculairement (s) ou parallèlement (p) au plan d'incidence (yOz).

Et  $k_i(\omega)$ ,  $k_t(2\omega)$  représentent les vecteurs de l'onde fondamentale  $\omega$  incidente (i) ou de l'onde harmonique  $2\omega$  transmise (t).

Pour chaque polarisation s et p de l'onde fondamentale  $\omega$ , le signal à  $2\omega$  est mesuré pour les mêmes polarisations s et p. Les polarisations s et p (figure 29), sont respectivement choisies parallèles à l'axe (Ox) et au plan (yOz), les ondes se propageant dans la direction (Oz).

Il est possible de réaliser alors quatre combinaisons de polarisations simples, notées :  $[s(\omega) : s(2\omega)]$ ,  $[p(\omega) : p(2\omega)]$ ,  $[s(\omega) : p(2\omega)]$ ,  $[p(\omega) : s(2\omega)]$ . Or, seules deux configurations  $[p(\omega) : p(2\omega)]$ ,  $[s(\omega) : p(2\omega)]$  seront utilisées pour la mesure du signal de seconde harmonique ; l'explication est donnée dans le prochain paragraphe 3.8.2.2.2.

Par ailleurs, il est important de souligner qu'en ce qui concerne la propagation des ondes à l'intérieur du matériau non linéaire, il n'existe non pas une seule mais deux ondes harmoniques à la fréquence  $2\omega$  [109]. Ainsi, une première onde, appelée onde libre, est générée à l'interface entre le milieu non linéaire et le milieu linéaire dont est issue l'onde fondamentale incidente à la fréquence  $\omega$ . La vitesse de propagation de l'onde libre est de  $c/n_{2\omega}$ . Une seconde onde, appelée onde forcée, est générée à l'intérieur du milieu non linéaire au cours de la propagation de l'onde fondamentale à  $\omega$  avec la même vitesse de propagation  $c/n_\omega$ . Elle se propage colinéairement à l'onde fondamentale.



**Figure 30. Propagation des ondes fondamentale et harmoniques (libre et forcée) dans le milieu non linéaire**

La vitesse de propagation de l'onde libre  $c/n_{2\omega}$  est différente de celle de l'onde forcée  $c/n_{\omega}$ . Les deux ondes harmoniques à  $2\omega$ , libre et forcée, vont donc interférer au cours de la traversée du matériau non linéaire.

### 3.8.2.2.2 Mesure du coefficient non linéaire d'ordre deux $d_{ij}$ pour des verres polés

Il a été montré précédemment (cf paragraphe 1.4 du chapitre I) que le tenseur  $d_{ij}$  des coefficients non linéaires de second ordre dépend directement de la symétrie du système étudié :

- Dans le cas d'un système possédant un centre d'inversion – c'est-à-dire dans le cas d'un matériau centrosymétrique – toutes les valeurs du tenseur  $d_{ij}$  sont nulles. C'est le cas pour un matériau isotrope optiquement et à fortiori pour un verre.

- En revanche, les verres une fois polés, ne sont plus isotropes optiquement par apparition d'un champ électrostatique permanent et/ou par réorientation d'entités polaires dans la direction du champ électrique appliqué. Les verres polés ne sont donc plus centrosymétriques. La symétrie générée est axiale selon la direction du champ électrique

appliqué, choisie comme étant la direction de l'axe z (direction normale à la surface des échantillons) et appartient de ce fait au groupe de symétrie  $C_{\infty v}$  – groupe de symétrie que l'on peut assimiler au groupe  $C_{6mm}$  de la classe hexagonale (appendice 4 [4]) –. Suivant ces considérations de symétrie et celles de Kleinman [3, 8], le tenseur  $d_{ij}$  s'exprime ainsi :

$$d_{\infty v} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{31} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{31} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Suivant l'expression précédente, les éléments  $d_{\infty v}$  non nuls d'un verre polé se résument à (cf paragraphe 1.4 du chapitre I, pour les notations du tenseur  $d_{ij}$ ) :

$$\rightarrow d_{31} \text{ ou } d_{zxx} = d_{15} \text{ ou } d_{xxz} \text{ ou } d_{xzx} = d_{24} \text{ ou } d_{yyz} \text{ ou } d_{yzy} = d_{32} \text{ ou } d_{zyy}$$

$$\rightarrow d_{33} \text{ ou } d_{zzz}$$

En ce qui concerne les différentes configurations possibles des polarisations évoquées dans le précédent paragraphe, la détermination de l'amplitude du champ électrique de l'onde harmonique pour les différentes polarisations montre que la composante perpendiculaire de l'onde harmonique transmise ( $s(2\omega)$ ) est toujours nulle dans l'hypothèse d'une symétrie axiale adoptée par les verres polés. Ainsi, le signal de seconde harmonique est détecté pour seulement deux configurations  $[p(\omega) : p(2\omega)]$ ,  $[s(\omega) : p(2\omega)]$ , notées par la suite pp et sp.

### 3.8.2.2.3 Expression générale de l'intensité du signal de seconde harmonique

Les coefficients non linéaires de second ordre  $d_{33}$  et  $d_{31}$  peuvent être déterminés de façon relative par la méthode des franges de Maker [112].

Depuis 1970, la détermination des coefficients optiques non linéaires  $d_{ij}$  par la technique des franges de Maker a été réalisée à partir du modèle simple de Jerphagnon et Kurtz [113]. Dans les années 90, différents modèles de plus en plus affinés, prenant en

compte la biréfringence et en partie l'absorption des matériaux analysés, ont été développés [114, 115].

Le modèle utilisé dans cette étude a été développé par Vincent Rodriguez (L.P.C.M, Bordeaux) [116]. C'est un modèle d'analyse généralisée ellipsométrique des franges de Maker pour des systèmes multicouches diélectriques anisotropes absorbants. C'est un modèle complet qui prend en compte notamment l'absorption en milieu biréfringent uniaxe et qui permet de traiter la transmission et la réflexion en seconde harmonique. Le principe de ce modèle repose sur la mesure de l'intensité transmise de l'onde harmonique ( $2\omega$ ) en fonction de l'angle d'incidence du faisceau fondamental ( $\omega$ ) avec la normale à la surface du matériau.

Selon les hypothèses du modèle, le matériau étudié est défini sous forme de strates parallèles entre elles selon le plan ( $xOy$ ) perpendiculairement à la direction de l'axe  $z$ . Dans le cas d'ondes planes en régime stationnaire – la durée totale des impulsions du laser de pompe utilisé étant suffisamment longue :  $\tau > 1$  ns –, l'intensité de la génération de seconde harmonique peut s'écrire, dans le cas d'un matériau isotrope non centrosymétrique, sous la forme :

$$I(2\omega) = \frac{128\pi^2 L}{n(2\omega)n^2(\omega)c\lambda} I^2(\omega) [d_{\text{eff}}^{(2)}]^2 \left[ \frac{\sin(\Delta k L / 2)}{(\Delta k L / 2)} \right]^2 \quad (1)$$

$n(\omega)$  et  $n(2\omega)$  correspondent aux indices de réfraction du matériau aux longueurs d'onde  $\lambda = 2\pi c/\omega$  et  $\lambda/2$ ,

$c$  est la vitesse de la lumière dans le vide,

$L$  représente la longueur de la zone non linéaire sondée dans le matériau,

$I(\omega)$  est l'intensité de l'onde fondamentale par unité de surface,

$d_{\text{eff}}$  symbolise le projecteur des coefficients non linéaires d'ordre deux selon la configuration pp ou sp adoptée,

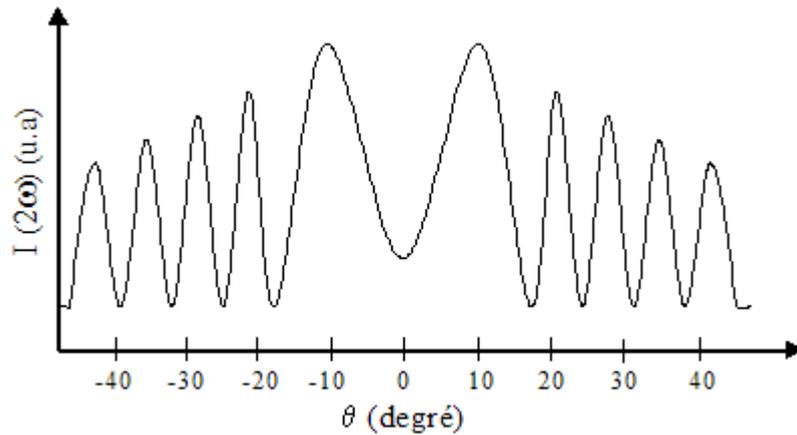
$\Delta k = |k(2\omega) - 2k(\omega)|$  est la différence des vecteurs d'ondes fondamentale et harmonique,

$\frac{\sin(\Delta k L/2)}{(\Delta k L/2)}$  représente le terme oscillant.

L'expression précédente (1) permet de mettre en évidence les paramètres importants qui interviennent lors de la simulation des franges de Maker. Ainsi,  $I(2\omega)$  est proportionnelle à  $[d_{\text{eff}}^{(2)}]^2/n^3$ , d'où la nécessité de trouver des matériaux fortement non linéaires. Par ailleurs, le rendement de conversion d'énergie  $I(2\omega)/I(\omega)$  est proportionnel à  $I(\omega)$ , d'où l'utilité de travailler avec un laser de forte intensité de crête.

Il est cependant nécessaire de limiter au maximum le nombre de ces paramètres ajustables. Par conséquent, nous nous limiterons à ne simuler que les paramètres  $L$ ,  $d_{31}$  et  $d_{33}$  ; les autres paramètres étant supposés connus. Un logiciel mis au point par Vincent Rodriguez (LPCM, Bordeaux I) permet de simuler l'allure du signal de seconde harmonique obtenu.

Lorsque l'on fait varier la longueur de la zone non linéaire  $L$  sondée dans le matériau traversé par l'onde fondamentale, en changeant l'angle d'incidence de cette onde sur le matériau, l'interaction entre l'onde harmonique libre ( $2\omega$ ) se propageant à la vitesse  $c/n_{2\omega}$  et l'onde harmonique forcée ( $2\omega$ ) se propageant à la vitesse  $c/n_{\omega}$ , donnent lieu à des interférences se propageant à  $2\omega$  [112] (cf paragraphe 3.8.2.2.1). L'intensité  $I(2\omega)$  transmise hors du matériau présente alors une suite alternée de maxima et de minima appelée **franges de Maker**.



**Figure 31. Représentation des franges de Maker**

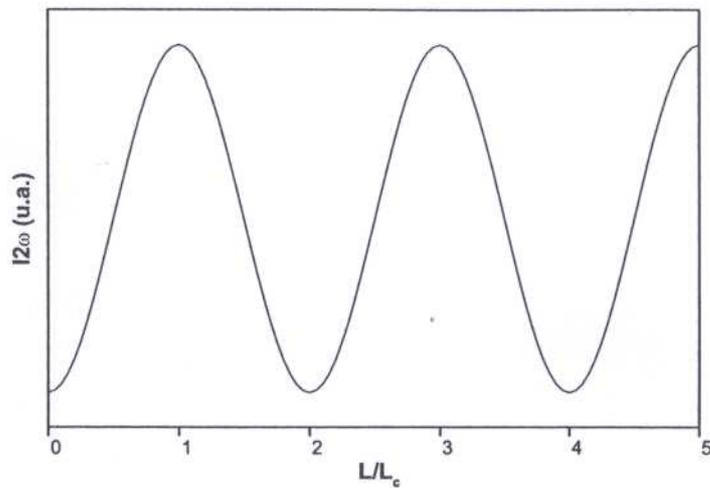
D'après la relation (1), l'intensité générée à  $2\omega$  est proportionnelle à  $\sin^2(\Delta k L/2)/(\Delta k L/2)^2$  ; elle présente ainsi, comme expliqué précédemment, une suite alternée de maxima et de minima. On définit alors la longueur de cohérence  $L_c$  dans un matériau optiquement non linéaire comme la longueur de propagation pour laquelle l'intensité de l'onde de seconde harmonique obtenue est maximale. Elle est définie par la relation suivante :

$$L_c = \frac{\pi}{\Delta k} = \frac{\lambda_\omega}{4(n_{2\omega} - n_\omega)} \quad \text{avec } \Delta k = \frac{2\pi(n_{2\omega} - n_\omega)}{\lambda_{2\omega}} \quad \text{et } \lambda_{2\omega} = \lambda_\omega / 2$$

$$= \frac{\lambda_\omega}{4(n_{2\omega} - n_\omega)}$$

Chaque maximum d'intensité est obtenu pour une longueur  $L = (2n + 1)L_c$  où  $n$  est un nombre entier quelconque. Inversement, cette intensité s'annule lorsque  $L = (2n)L_c$ . Or, dans une expérience de mesure des franges de Maker, l'épaisseur sondée du matériau varie en fonction de l'angle d'incidence. Ainsi, en première approximation, une succession de franges de Maker est obtenue, dont l'intensité est maximale pour toute valeur impaire du rapport  $L/L_c$ , et nulle pour toute valeur paire.

A savoir qu'une seule longueur de cohérence  $L_c$  est utile pour contribuer à la génération de seconde harmonique.



**Figure 32. Variation de l'intensité de l'onde de seconde harmonique en fonction du rapport  $L/L_c$**

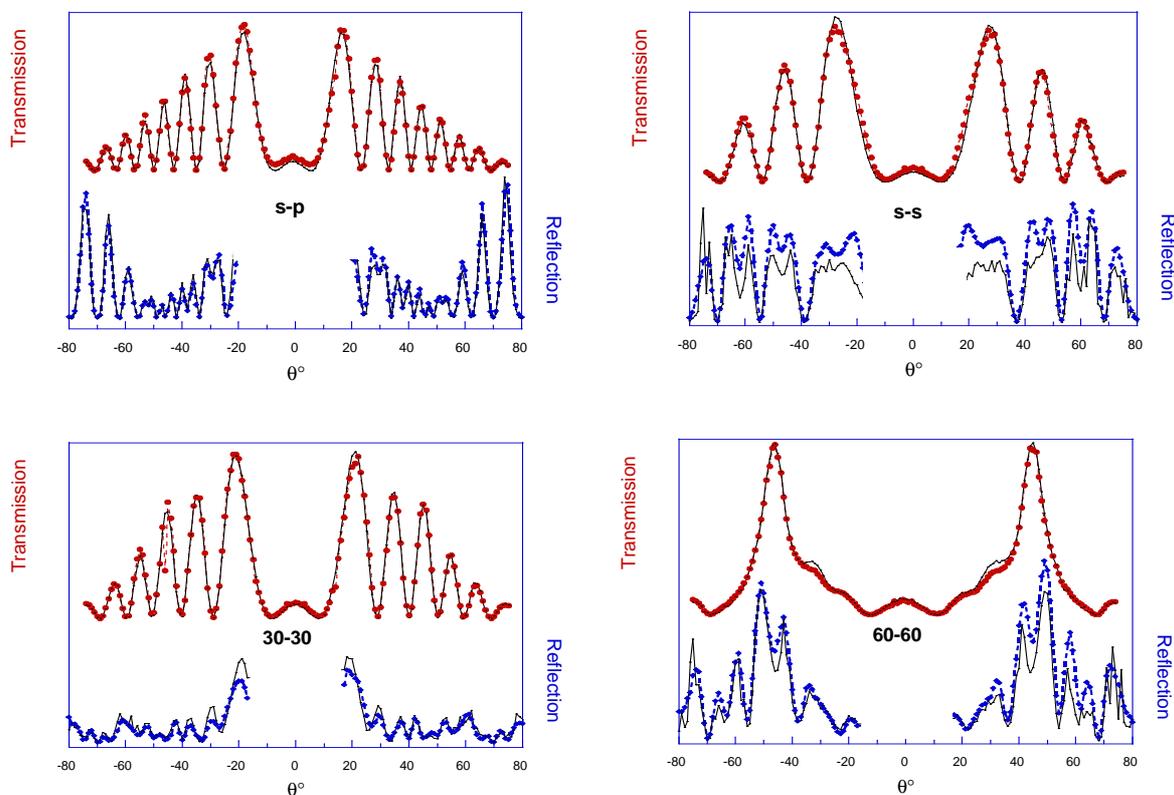
De manière générale, la longueur de cohérence des matériaux optiquement non linéaires varie de quelques  $\mu\text{m}$  à quelques dizaines de  $\mu\text{m}$ .

<b>Cristaux</b>	<b><math>n_o</math> (<math>\lambda = 1064 \text{ nm}</math>)</b>	<b><math>n_{2o}</math> (<math>\lambda = 532 \text{ nm}</math>)</b>	<b><math>L_c</math> (<math>\mu\text{m}</math>)</b>
<b><math>\text{SiO}_2</math> (quartz)</b>	1,5340	1,5470	20,4
<b><math>\text{KTiOPO}_4</math> (KTP)</b>	1,5516	1,6341	3,2
<b><math>\text{KH}_2\text{PO}_4</math> (KDP)</b>	1,4837	1,4999	16,5
<b><math>\text{LiNbO}_3</math></b>	2,2100	2,2830	3,6

**Tableau 6. Quelques valeurs de longueurs de cohérence dans les cristaux usuels [8]**

Il est extrêmement important de prendre en compte le facteur « absorption du matériau » lors de la simulation des franges de Maker puisqu'en effet, l'absorption à la fréquence fondamentale et/ou harmonique peut modifier notablement l'interprétation des données expérimentales. De la même façon, la présence de diffusion dans les matériaux analysés, provoquée par une ou plusieurs inhomogénéité(s) au sein de l'échantillon ou encore une longueur de cohérence  $L_c$  relativement courte due à des indices linéaires du matériau

élevés, peuvent provoquer l'apparition de franges de Maker non symétriques de mauvaise qualité et donc difficilement simulables. Il est par conséquent assez facile de faire des erreurs d'interprétation et de quantification des coefficients non linéaires et de l'épaisseur de la zone non linéaire, lors de la simulation des franges de Maker. Pour lever cette incertitude sur  $L$  et  $d_{il}$ , il semble indispensable de réaliser des mesures de génération de seconde harmonique simultanément en transmission et en réflexion (figure 33). En effet, cet environnement expérimental (transmission + réflexion en seconde harmonique) permet de réaliser une étude quantitative fiable dans le cas des systèmes vitreux mais également dans celui des polymères organiques.



**Figure 33. Diagrammes d'interférences de seconde harmonique transmis et réfléchis expérimentaux (points) et calculés (traits) selon le modèle cité dans le texte, d'une plaquette de quartz  $\alpha$  orientée (épaisseur 500  $\mu\text{m}$ ), en transmission et réflexion. La polarisation linéaire de l'onde fondamentale à 1064 nm est à 90°(s), 60° ou 30° du plan d'incidence (horizontal) et le signal GSH transmis ou réfléchi à 532 nm est analysé avec un polariseur linéaire à 90°(s), 60°, 30° ou 0° (p) du plan d'incidence [116].**

### 3.8.2.3 Montage de la génération de seconde harmonique

Le montage expérimental de la génération de seconde harmonique utilise comme source lumineuse fondamentale un laser Nd : YAG en mode Q switch pulsé ( $f = 30 \text{ Hz}$ ,  $\tau = 20 \text{ ns}$ ) fonctionnant à  $1064 \text{ nm}$  (figures 34 et 35). L'énergie par impulsion associée est de l'ordre de  $150 \mu\text{J}$  et la puissance moyenne est très inférieure au milliwatt, permettant à l'échantillon de ne pas être endommagé.

Un atténuateur de faisceau (BA) placé en début de montage juste après la source laser permet d'ajuster la puissance du laser. Le faisceau incident est dédoublé par l'intermédiaire d'une séparatrice (BS) : le premier faisceau est utilisé pour mesurer l'intensité de l'onde fondamentale par l'intermédiaire d'une diode proche infrarouge (D). En revanche, le deuxième faisceau est polarisé par un polariseur « glan », la direction de polarisation linéaire pouvant être orientée verticalement (polarisation s) ou horizontalement (polarisation p) au plan d'incidence à l'aide d'une lame demi-onde ( $\lambda/2$ ). Ce faisceau passe ensuite par un filtre passe bas  $1064 \text{ nm}$  (F) afin d'éliminer toute autre lumière parasite de pulsation autre que l'onde fondamentale puis est focalisé sur l'échantillon. Le faisceau incident fait un angle  $\pm \theta$  par rapport à la normale de la surface du matériau et le diamètre du col du faisceau gaussien à l'impact est réduit à  $80 \mu\text{m}$  grâce à l'utilisation d'une lentille de focale  $150 \text{ mm}$ . L'onde harmonique transmise ( $2\omega$ ) est enfin collectée par une première unité de détection pour la transmission (PM1) constituée d'un filtre réfléchissant  $1064 \text{ nm}$ , d'un filtre interférentiel  $532 \text{ nm}$ , d'un analyseur et d'un photomultiplicateur. L'onde fondamentale et l'onde harmonique réfléchies sont simultanément collectées par une seconde unité de détection pour la réflexion (PM2) incluant un filtre  $1064 \text{ nm}$ , un filtre interférentiel  $532 \text{ nm}$ , un analyseur et un photomultiplicateur placé sur une platine de rotation (montage  $\theta - 2\theta$ ). L'acquisition du signal de l'onde harmonique  $2\omega$  selon les polarisations s ou p, en transmission et/ou en réflexion se fait par l'intermédiaire d'un oscilloscope. Le pilotage de l'expérience par un ordinateur permet de relever les profils d'intensité de l'onde harmonique en fonction de l'angle d'incidence sur l'échantillon, avec un pas angulaire typique de  $2^\circ$ .

La calibration de l'intensité du signal de seconde harmonique est réalisée par rapport à une lame de quartz cristallin « z-cut » utilisée comme référence, donnant un coefficient non linéaire d'ordre deux :  $\chi_{11} = 0,6 \text{ pm/V}$  [8].

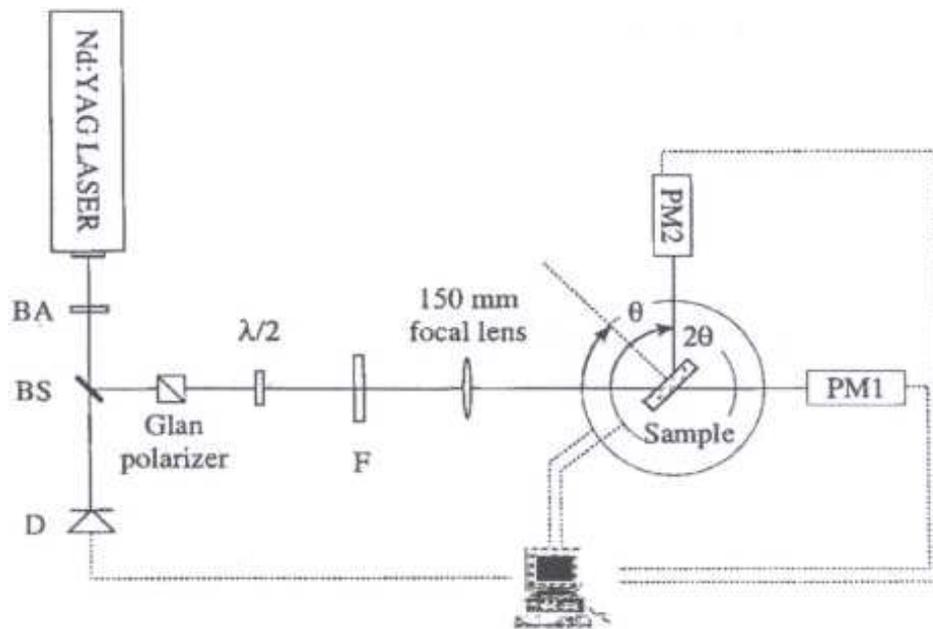


Figure 34. Schéma du montage expérimental de mesure de la génération de seconde harmonique en transmission et en réflexion

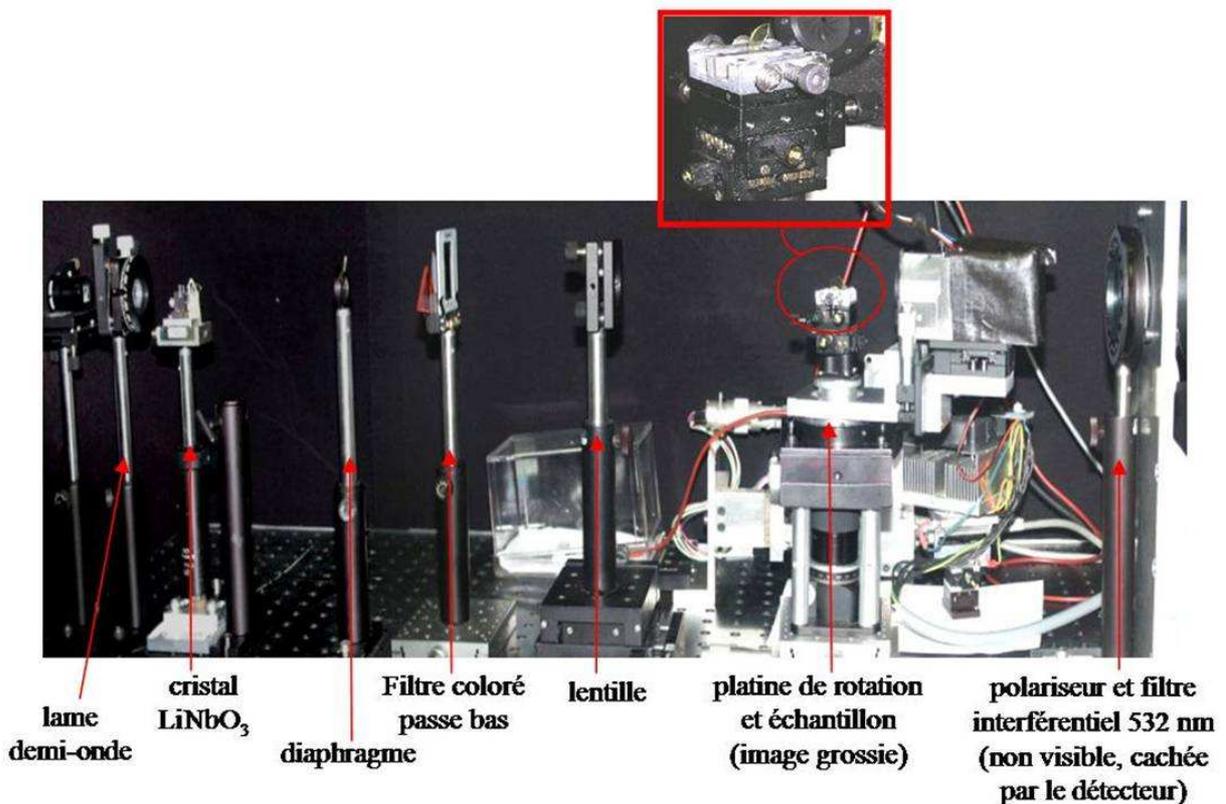


Figure 35. Photographie du montage expérimental de mesure de la génération de seconde harmonique

## Troisième partie

### Le système vitreux étudié : $\text{TeO}_2 - \text{WO}_3$

#### 1 Rappels bibliographiques sur le système $\text{TeO}_2 - \text{WO}_3$

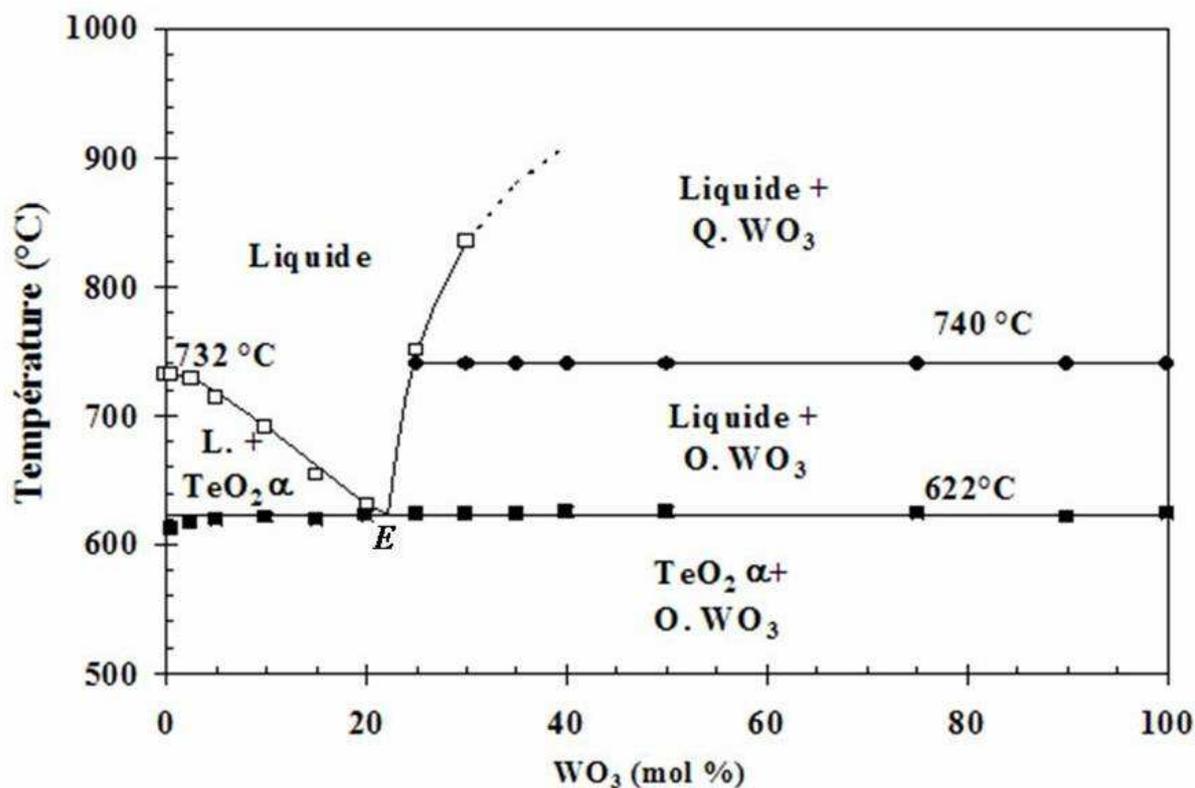
Les premiers résultats publiés sur le système  $\text{TeO}_2 - \text{WO}_3$  concernent essentiellement le domaine d'existence, la structure et les propriétés optiques des verres alors que la stabilité thermique et l'étude des phases du système à l'équilibre n'ont fait l'objet que de très peu de travaux. Toutefois, deux études récentes et complètes sur ce système ont été réalisées par S. Blanchandin [61, 117] puis par P. Charton [118, 119]. Plus précisément, S. Blanchandin a effectué une étude relativement globale du système  $\text{TeO}_2 - \text{WO}_3$ , en insistant sur l'identification et la caractérisation thermique des verres de ce système, grâce à des analyses par diffraction des rayons X et à des analyses calorimétriques différentielles (DSC). De son côté, P. Charton s'est penché sur l'étude structurale du système  $\text{TeO}_2 - \text{WO}_3$ , à travers des techniques telles que la spectrométrie Raman, la spectrométrie Mössbauer ou encore la spectroscopie d'absorption des rayons X.

Une bonne compréhension des caractéristiques physico-chimiques des verres à base d'oxydes de tellure et de tungstène nécessite la connaissance du diagramme de phases à l'équilibre et hors équilibre du système  $\text{TeO}_2 - \text{WO}_3$ .

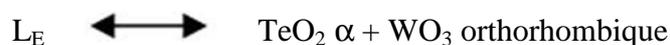
## 1.1 Etude du système à l'équilibre

L'étude à l'équilibre de ce système réalisée à la fois par analyse thermique (DSC) et par diffraction des rayons X a permis d'en construire le diagramme de phases à l'équilibre représenté sur la figure 36 [117].

Le diagramme à l'équilibre présente seulement un eutectique [120, 121]. La courbe de liquidus n'a pas été construite au delà de 30% en moles de  $\text{WO}_3$  (température supérieure à  $850^\circ\text{C}$ ) en raison des risques d'évaporation de  $\text{TeO}_2$ . L'étude du diagramme n'a révélé l'existence d'aucune phase cristallisée stable, seuls deux équilibres invariants ont été mis en évidence.



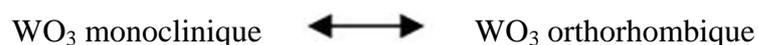
Un palier eutectique (E) a été identifié à  $622 \pm 5^\circ\text{C}$ , pour une composition de  $22 \pm 1\%$  en moles de  $\text{WO}_3$ ; l'enthalpie étant de  $\Delta H_E = 18,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . L'équilibre correspondant à cet eutectique est le suivant :



Le second palier à  $740 \pm 5^\circ\text{C}$  correspond à la transformation polymorphique suivante [122]:



La transformation polymorphique suivante :



qui se situe vers  $330^\circ\text{C}$  [123] n'a pas été décelée par DSC, probablement parce que cette transition est du second ordre.

L'étude du diagramme de Tamman [61], correspondant au tracé de l'enthalpie ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) en fonction du pourcentage molaire de  $\text{WO}_3$ , a révélé l'absence de toute solution solide.

Par conséquent, le diagramme de phases à l'équilibre du système  $\text{TeO}_2 - \text{WO}_3$  présente seulement un équilibre eutectique (E) et les seules phases solides stables du système sont les composants initiaux  $\text{TeO}_2 \alpha$  et  $\text{WO}_3$  orthorhombique.

## 1.2 Etude du système hors équilibre

### 1.2.1 Caractéristiques physiques

Contrairement aux études à l'équilibre, les études hors équilibre du système  $\text{TeO}_2 - \text{WO}_3$  sont plus nombreuses. Les limites du domaine vitreux dépendent énormément des conditions expérimentales, et tout particulièrement de la quantité de matière à vitrifier, de la

vitesse de trempe ainsi que du type de creuset dans lequel l'échantillon est introduit, et différent de ce fait notablement selon les auteurs (tableau 7).

Auteurs	Limites du domaine vitreux (% moles de WO <sub>3</sub> )
Stanworth et al. [124]	12-29
Imaoka et al. [125]	5-35
Yakhkind [122]	11-33
Vogel et al. [126]	8,5-44
Kozhukharov [127]	11-33
Dimitriev et al. [128]	5-45
Ford et al. [129]	17-27
Safonov et al. [121, 130]	10-30 ou 10-45
Shaltout et al. [131]	5-50
Sekiya et al. [132]	0-30
Kosuge et al. [133]	10-35

**Tableau 7. Etendue du domaine vitreux au sein du système TeO<sub>2</sub> – WO<sub>3</sub> suivant différents auteurs**

Sekiya et al [132] ont réussi à étendre le domaine vitreux jusqu'à TeO<sub>2</sub> pur par hypertrempe dans un mélange de glace pilée et d'alcool selon la méthode utilisée par Kim et al.[134]. Par la suite, Shaltout et al [131], en élevant la température à 1050°C et en augmentant le temps de fusion à 45 minutes, ont étendu le domaine vitreux jusqu'à 50% en moles de WO<sub>3</sub>. Cependant, à de telles températures, il est probable qu'une partie du composé TeO<sub>2</sub> se soit évaporée et que la composition du verre soit ainsi modifiée.

Les principales caractéristiques physiques de ces verres (masse volumique, indice de réfraction, température de transition vitreuse), déterminées antérieurement par différents auteurs, sont brièvement rappelées et reportées dans les tableaux 8, 9 et 10 suivants.

Composition (% en moles de WO <sub>3</sub> )	Masse volumique (g/cm <sup>3</sup> )	Auteurs
12-29	5,84-6,07	Stanworth et al. [124]
10-30	5,73-5,98	Kim et al. [31]
10-30	5,79-6,11	Kosuge et al. [133]
10-20	5,80-5,97	Berthereau [135]
11-31	5,78-5,95	Vogel et al. [126]
20	5,94	Takebe et al. [136]
0-33	5,1-5,7	Mallawany et al. [137]

**Tableau 8. Masse volumique des verres du système TeO<sub>2</sub> – WO<sub>3</sub> déterminée par différents auteurs**

La masse volumique, dont les valeurs selon les différents auteurs concordent, augmente logiquement avec le taux de tungstène croissant.

Composition (% en moles de WO <sub>3</sub> )	Indice de réfraction	Auteurs
11-31	2,19-2,22	Vogel et al. [126, 138]
15-30	2,27-2,36	Shaltout et al [131]
20	2,19	Takebe et al. [136]
10-20	2,20-2,17	Berthereau [135]
10-30	2,17-2,16	Kosuge et al. [133]

**Tableau 9. Indice de réfraction des verres du système TeO<sub>2</sub> – WO<sub>3</sub> suivant les auteurs**

Les valeurs élevées des indices de réfraction ( $n > 2,00$ ) laissent présager des propriétés optiques intéressantes.

Composition (% en moles de WO <sub>3</sub> )	Température de transition vitreuse (°C)	Auteurs
5-30	310-370	Sekiya et al. [132]
20	338	Takebe et al. [136]
5-30	330-375	Shaltout et al. [139]
30-50	375-365	
10-20	333-358	Berthereau [135]
10-30	330-368	Kosuge et al. [133]

**Tableau 10. Température de transition vitreuse des verres du système TeO<sub>2</sub> – WO<sub>3</sub> selon différents auteurs**

Les travaux antérieurs réalisés par ces différents auteurs montrent que la température de transition vitreuse T<sub>g</sub> augmente avec le taux croissant en oxyde de tungstène WO<sub>3</sub>.

Dans les conditions expérimentales de S. Blanchandin [61], soit une fusion à 800°C dans des tubes en or scellés suivie d'une trempe classique à l'air, le domaine vitreux du système TeO<sub>2</sub> – WO<sub>3</sub> s'étend de 10 à 30 % en moles de WO<sub>3</sub>. En accord avec les travaux antérieurs, une trempe plus sévère (trempe dans un mélange glace – éthanol – chlorure de sodium maintenu à une température de -10°C) a permis d'étendre le domaine jusqu'à TeO<sub>2</sub> pur. Dans cette région très riche en TeO<sub>2</sub>, les quantités de verre préparées sont relativement faibles.

Les verres obtenus sont tous transparents, homogènes et de couleur jaune. Cette couleur s'accroît et vire au vert pâle avec la teneur en tungstène croissante.

La masse volumique augmente logiquement de 5,68 à 6,09 g.cm<sup>-3</sup> avec le taux croissant en WO<sub>3</sub>. Quant à l'indice de réfraction, il est constant sur l'étendue du domaine vitreux déterminé par trempe à l'air. Tous ces résultats, en accord avec les travaux antérieurs, sont répertoriés dans le tableau 11.

<b>Composition (% en mole de WO<sub>3</sub>)</b>	<b>Indice de réfraction (± 0,02)</b>	<b>Masse volumique (g/cm<sup>3</sup>, ± 0,05)</b>	<b>Couleur des verres</b>
0	— (*)	5,68	Jaune pâle
5	— (*)	5,74	Jaune pâle
10	2,25	5,84	Jaune
15	2,23	5,88	Jaune
20	2,27	5,95	Jaune
25	2,23	6,04	Jaune
30	2,24	6,09	Vert pâle

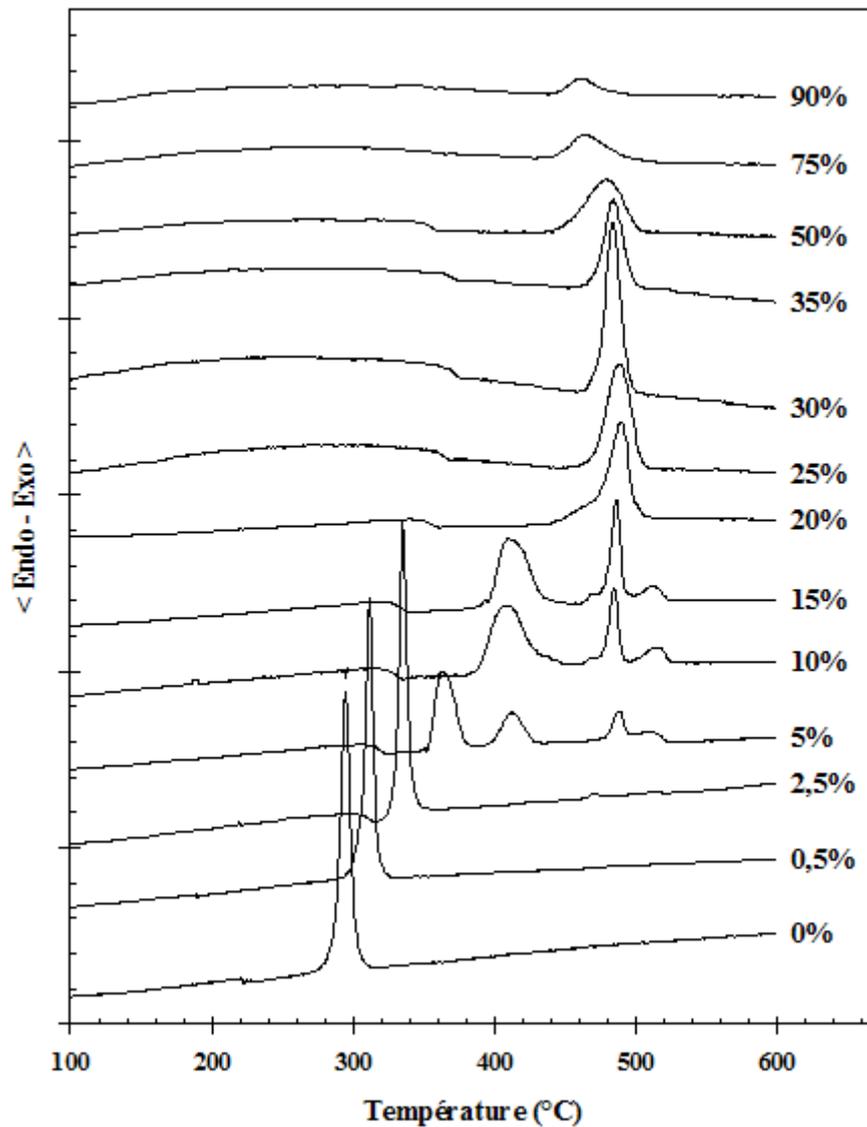
**Tableau 11. Indice de réfraction, masse volumique et couleur des verres préparés au laboratoire (\*) Pour ces compositions, les échantillons vitreux sont élaborés par hypertrempe : la réalisation de pastilles pour la mesure d'indice de réfraction n'a pas été possible.**

S. Blanchandin [61] a également réalisé une étude thermique. L'évolution des courbes DSC en fonction de la composition (0 à 90% en moles de  $\text{WO}_3$ ) est donnée sur la figure 37.

Pour les compositions comprises entre 0 et 30 %, les échantillons sont totalement vitreux alors que pour les compositions supérieures, nous sommes en présence d'un mélange de verre et de phase cristallisée ( $\text{WO}_3$ ).

En général, les courbes DSC présentent un accident de la ligne de base entre 310 et 370°C qui correspond à la température de transition vitreuse  $T_g$ . Pour des températures plus élevées, un ou plusieurs pics exothermiques sont observés, leur explication est donnée par l'analyse fine des diagrammes de diffraction X en fonction de la température (cf paragraphe 1.2.2 de ce chapitre).

Pour le verre pur de  $\text{TeO}_2$  et le verre de composition molaire 99,5%  $\text{TeO}_2$  – 0,5%  $\text{WO}_3$  correspondant sur la figure aux courbes  $x = 0$  et  $x = 0,5$ , respectivement, il semble que les décrochements attribués au phénomène de transition vitreuse soient masqués par les pics de cristallisation.



**Figure 37. Courbes de DSC d'échantillons vitreux ou semi-vitreux de composition molaire  $(100-x)\text{TeO}_2 - x\text{WO}_3$  en fonction de la teneur en oxyde de tungstène**

Les évolutions des températures de transition vitreuse ( $T_g$ ) et de cristallisation ( $T_c$ ) en fonction de la composition sont données à la figure 38. La différence  $|T_g - T_c|$ , caractéristique de la stabilité thermique d'un verre, augmente régulièrement avec la teneur en oxyde de tungstène pour des compositions riches en oxyde de tellure (jusqu'à 35% en moles de  $\text{WO}_3$ ), puis reste pratiquement constante avec le taux croissant en  $\text{WO}_3$  pour des compositions supérieures à 35% en moles de  $\text{WO}_3$ .

Globalement, les verres du système  $\text{TeO}_2 - \text{WO}_3$  présentent une forte stabilité thermique ; l'écart  $|\text{Tg}-\text{Tc}|$  pouvant atteindre plus de  $100^\circ\text{C}$  pour une teneur en oxyde de tungstène supérieure à 20% en moles.

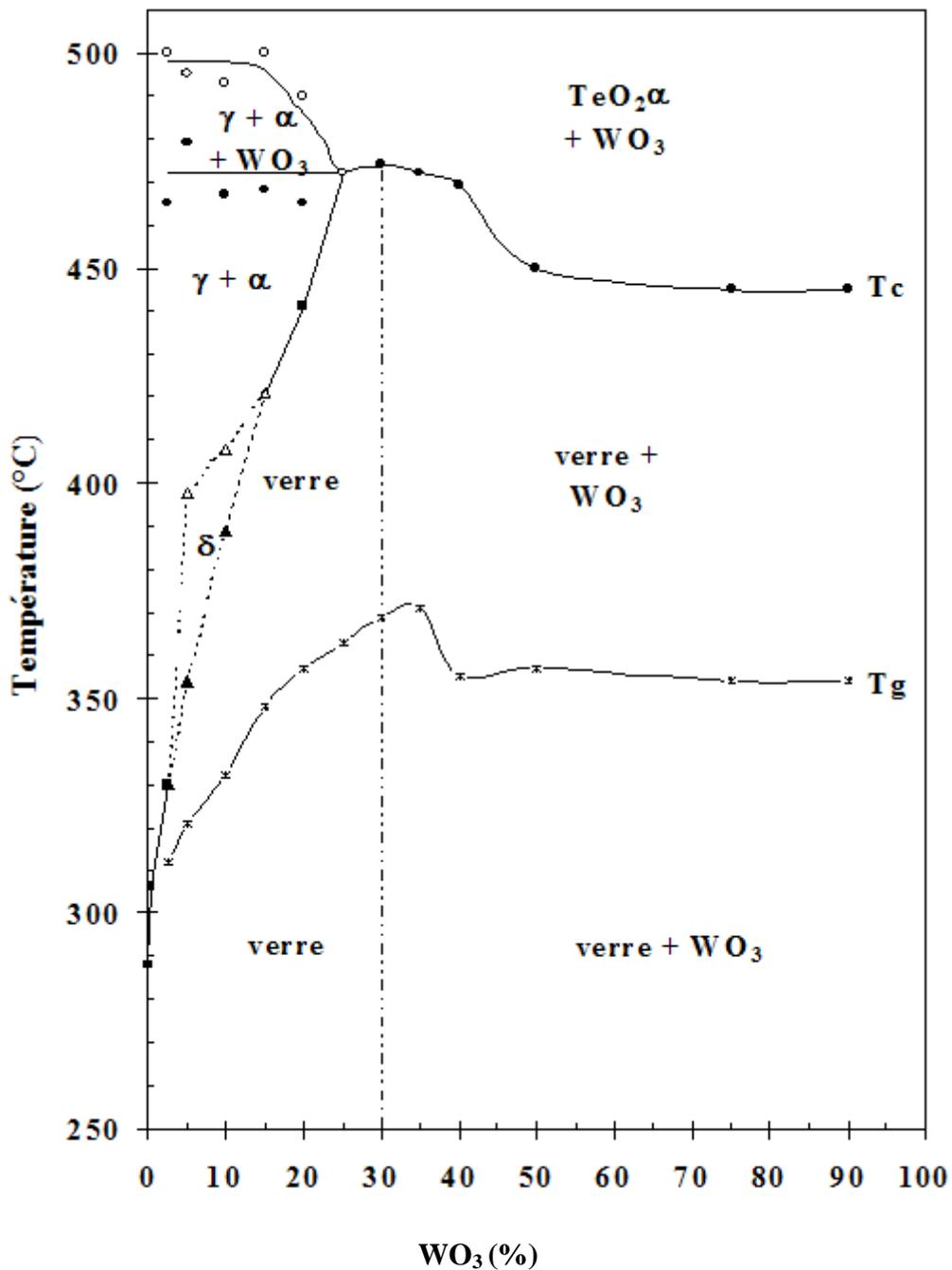


Figure 38. Evolution des températures de transition vitreuse  $T_g$  et de cristallisation  $T_c$  des verres du système  $\text{TeO}_2 - \text{WO}_3$  en fonction de la teneur en oxyde de tungstène

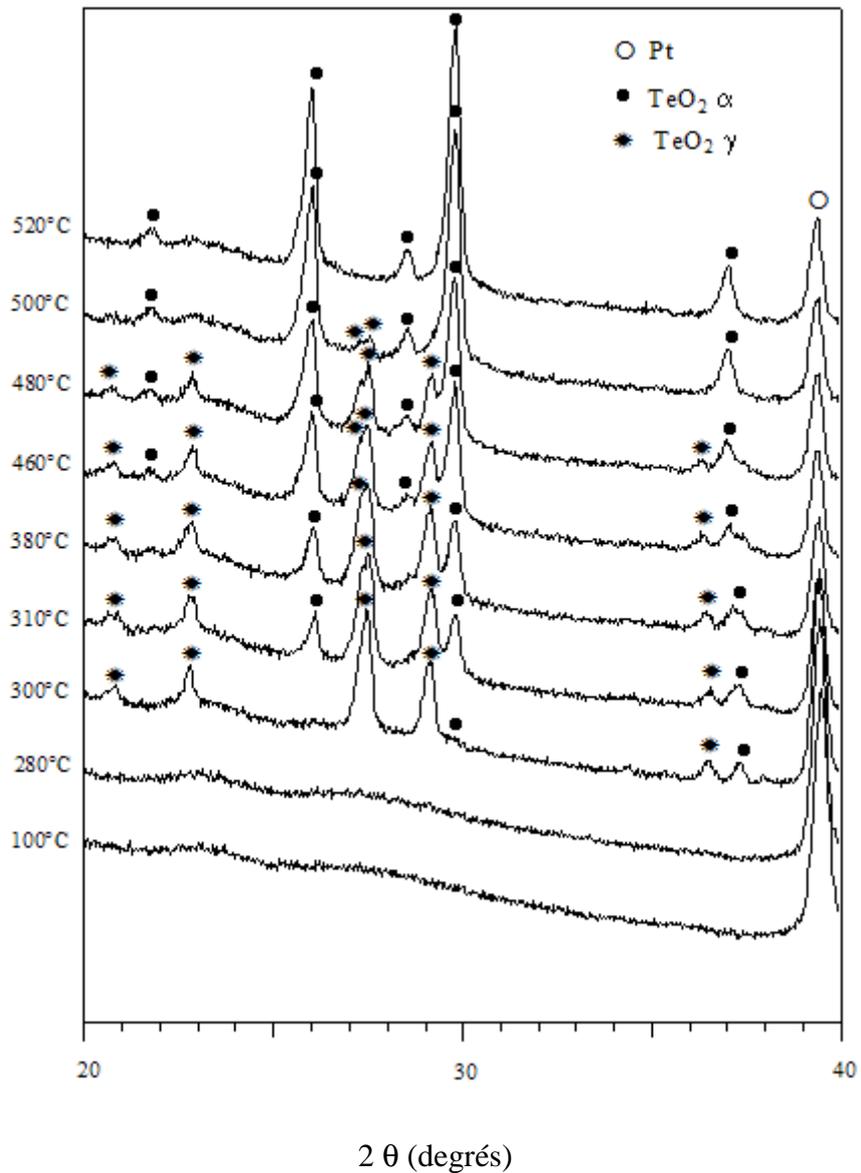
### 1.2.2 Cristallisation des verres

Le comportement thermique des verres du système  $\text{TeO}_2 - \text{WO}_3$  varie avec la composition.

D'après l'étude réalisée par S. Blanchandin [61], quatre domaines peuvent être distingués :

- Pour les verres très faiblement dopés (composition contenant moins de 2,5% en moles de  $\text{WO}_3$ ), un seul pic exothermique est observé sur la courbe DSC (figure 37). Il correspond à la cristallisation simultanée des phases  $\text{TeO}_2 \alpha$  et  $\text{TeO}_2 \gamma$ . La phase métastable  $\text{TeO}_2 \gamma$ , en quantité majoritaire pour de faibles températures, se transforme progressivement en la phase stable  $\text{TeO}_2 \alpha$ , qui reste seule présente à partir de 500 – 520°C (figure 39).

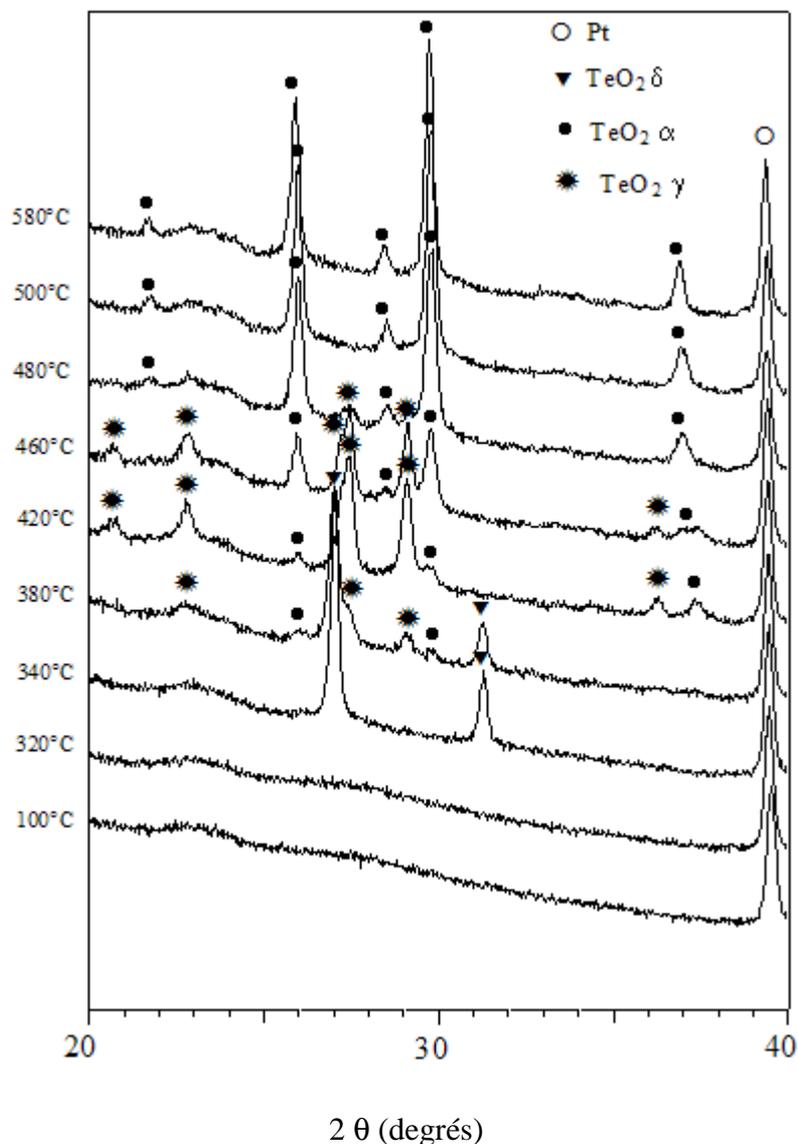
Toutefois, pour les compositions comportant 0 ou 0,5% en moles de  $\text{WO}_3$ , aucun effet thermique correspondant à la transformation de  $\text{TeO}_2 \gamma$  en  $\text{TeO}_2 \alpha$  n'est détecté. Ceci est probablement dû à la faible énergie dégagée par cette transformation d'une part et à la faible quantité de la phase  $\text{TeO}_2 \gamma$  pour ces compositions d'autre part.



**Figure 39. Diagrammes de diffraction des rayons X à diverses températures du verre de composition 97,5%  $\text{TeO}_2$  – 2,5%  $\text{WO}_3$  (porte – échantillon chauffant en Pt)**

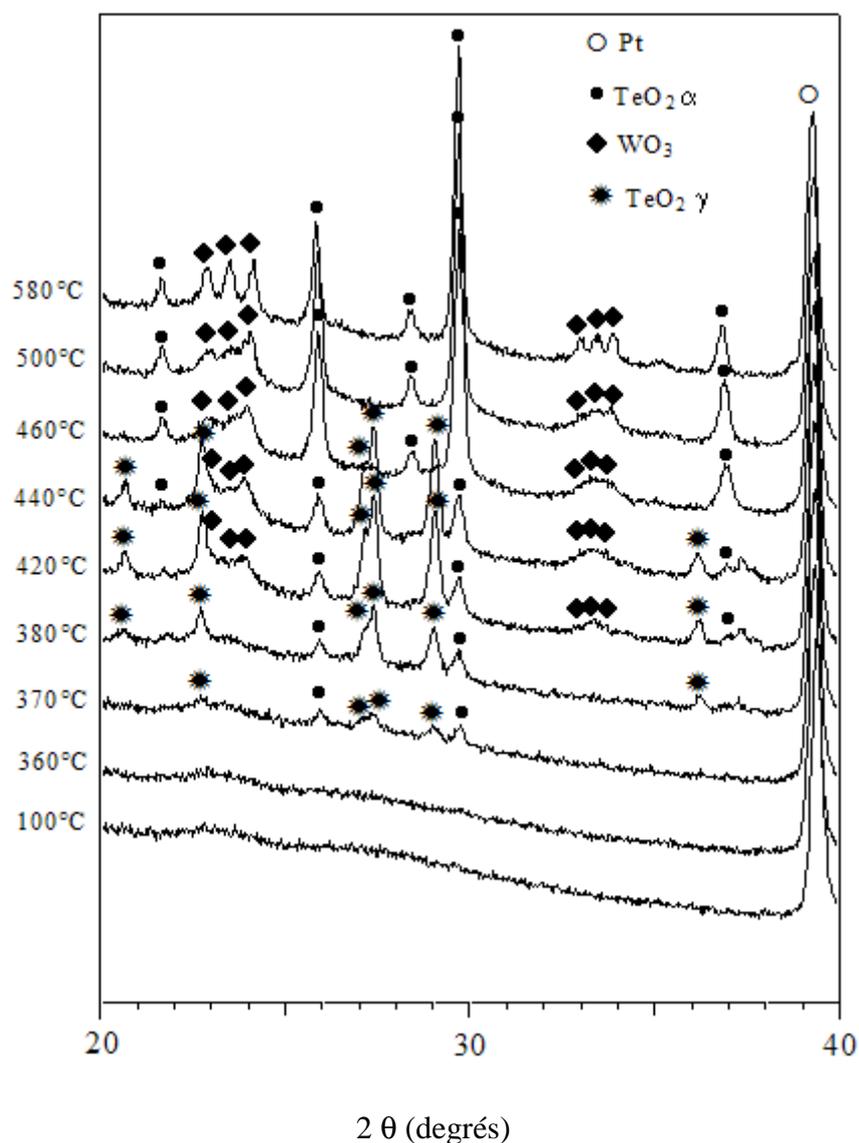
- Pour la composition molaire 95%  $\text{TeO}_2$  – 5%  $\text{WO}_3$ , quatre évènements thermiques sont observés. L'exploitation de la courbe DSC (figure 37) et du diagramme de diffraction des rayons X (figure 40) permet d'affirmer que le premier pic exothermique apparaissant sur la courbe DSC ( $T \approx 360^\circ\text{C}$ ) est associé à la cristallisation de la phase  $\text{TeO}_2 \delta$ . Le second pic ( $T_c \approx 410^\circ\text{C}$ ) correspond à la cristallisation de  $\text{TeO}_2 \gamma$  et à la décomposition de la phase métastable  $\delta$  en la phase stable  $\text{TeO}_2 \alpha$ . Le troisième évènement thermique qui a lieu vers  $490^\circ\text{C}$  (température constante quelque soit la composition molaire des verres),

correspond à la cristallisation de  $\text{WO}_3$ . Enfin, le dernier pic exothermique, moins intense, vers  $510^\circ\text{C}$ , est associé à la transformation de  $\text{TeO}_2 \gamma$  en  $\text{TeO}_2 \alpha$ .



**Figure 40. Diagrammes de diffraction des rayons X à diverses températures du verre de composition 95%  $\text{TeO}_2$  – 5%  $\text{WO}_3$  (porte – échantillon chauffant en Pt)**

- Pour des compositions comprises entre 10 et 15% en moles de  $\text{WO}_3$ , la phase  $\text{TeO}_2 \delta$  n'apparaît plus (figure 41). De ce fait, seulement trois pics (autour de  $410^\circ\text{C}$ ,  $490^\circ\text{C}$  et  $510^\circ\text{C}$ ) sur la courbe DSC sont observés. Ils correspondent successivement à la cristallisation de  $\text{TeO}_2 \gamma$ , à la cristallisation de  $\text{WO}_3$  et à la transformation de  $\text{TeO}_2 \gamma$  en  $\text{TeO}_2 \alpha$ .



**Figure 41. Diagrammes de diffraction des rayons X à diverses températures du verre de composition 85%  $\text{TeO}_2$  – 15%  $\text{WO}_3$  (porte – échantillon chauffant en Pt)**

- Pour des compositions en moles de  $\text{WO}_3$ , supérieures à 20%, seuls  $\text{TeO}_2 \alpha$  et  $\text{WO}_3$  se forment. Ils cristallisent à la même température, c'est pourquoi un seul pic exothermique est observé sur la courbe DSC, se situant autour de  $490^\circ\text{C}$  (figure 37). Compte tenu de la faible quantité de  $\text{TeO}_2 \gamma$  à partir de la composition contenant 20% en moles de  $\text{WO}_3$ , l'effet thermique correspondant à la cristallisation de cette phase n'est plus détectable sur la courbe DSC.

## 2 Choix de la composition molaire 84,15% TeO<sub>2</sub> – 14,85% WO<sub>3</sub> – 2% SbO<sub>1,5</sub>

Cette étude est menée dans le but de générer du doublage de fréquence au sein des verres et des vitrocéramiques du système TeO<sub>2</sub> – WO<sub>3</sub>. En considérant les différents mécanismes susceptibles d'être à l'origine de la génération de seconde harmonique (cf paragraphe 2.2.2 du chapitre I), il est primordial que ces matériaux possèdent une forte susceptibilité non linéaire d'ordre trois  $\chi^{(3)}$  qui engendrerait alors une forte susceptibilité non linéaire d'ordre deux  $\chi^{(2)}$ , via la relation  $\chi^{(2)} \propto 3 \chi^{(3)} E_{dc}$ , et/ou contiennent des entités non centrosymétriques qui induiraient directement une susceptibilité non linéaire d'ordre deux  $\chi^{(2)}$ .

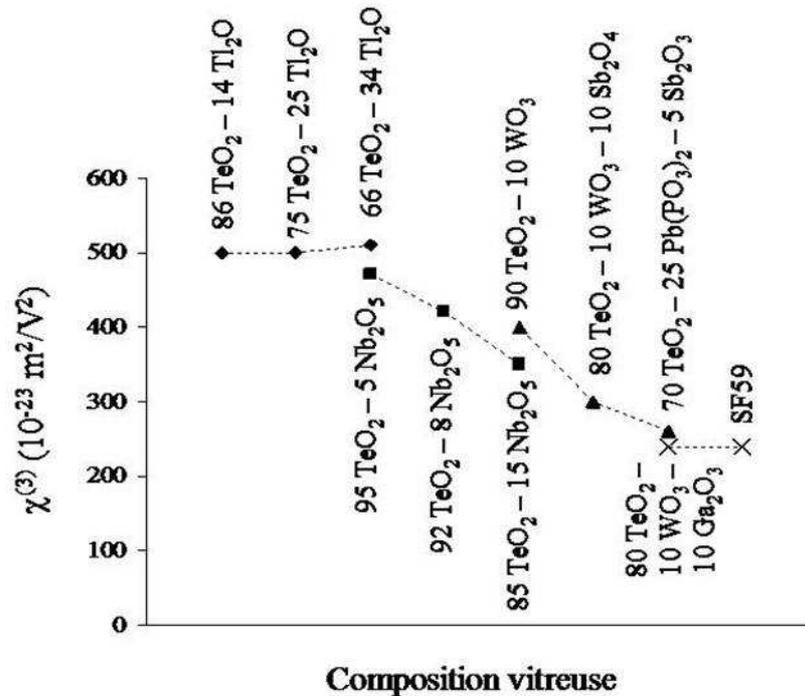
### 2.1 Propriétés d'optique non linéaire

Outre le fait que les verres du système TeO<sub>2</sub> – WO<sub>3</sub> présentent un large domaine de composition pouvant atteindre sous certaines conditions l'oxyde de tellure TeO<sub>2</sub> pur, une bonne stabilité thermique, une forte tenue mécanique ainsi qu'une facilité d'élaboration, ils possèdent par ailleurs des susceptibilités non linéaires d'ordre trois  $\chi^{(3)}$  relativement élevées.

#### 2.1.1 Comparaison de la susceptibilité non linéaire d'ordre trois entre différents verres tellurites

Afin de démontrer que les verres à base d'oxyde de tellure et d'oxyde de tungstène sont d'excellents candidats pour des applications optiques et plus précisément pouvant présenter des propriétés de doublage de fréquence, leurs susceptibilités d'ordre trois ont été comparées avec celles d'autres systèmes tellurites ainsi que celle du verre de référence SF59 (verre Schott de composition molaire approximative 60% PbO – 40% SiO<sub>2</sub>). Les valeurs de

susceptibilité d'ordre trois  $\chi^{(3)}$  mesurées à 0,8  $\mu\text{m}$  par effet Kerr optique, pour différentes compositions vitreuses à base de  $\text{TeO}_2$  sont données à la figure 42 [104].



**Figure 42. Susceptibilité non linéaire d'ordre trois  $\chi^{(3)}$  de quelques composés binaires et ternaires à base d'oxyde de tellure (valeurs données pour une longueur d'onde de mesure  $\lambda = 0,8 \mu\text{m}$ )**

L'examen des valeurs de susceptibilité d'ordre trois des verres tellurites (figure 42) indique clairement que les performances non linéaires de ces matériaux dépendent sensiblement de la nature du constituant métallique de l'ajout ainsi que de la concentration de cet ajout. La valeur de la susceptibilité croît avec la polarisabilité du métal de l'ajout : la plus élevée est obtenue pour les verres au thallium (il est à noter cependant qu'au-delà d'une certaine concentration en mole de  $\text{TlO}_{0,5}$ , la valeur de la susceptibilité décroît de façon importante) et la plus faible pour les verres de gallium. Des valeurs intermédiaires sont mesurées pour les verres de niobium ou de tungstène.

Nous avons signalé dans le paragraphe 3.3 du chapitre I, que la structure des verres à base de  $\text{TeO}_2$  peut être composée de différentes entités, à savoir les disphénoïdes  $\text{TeO}_4$ , les pyramides trigonales  $\text{TeO}_3$  et les entités intermédiaires  $\text{TeO}_{3+1}$ . Or, il semble actuellement bien établi que l'insertion d'oxydes modificateurs dans la matrice vitreuse  $\text{TeO}_2$  entraîne la transformation des entités  $\text{TeO}_4$ , les plus polarisables, en des entités  $\text{TeO}_3$ , les moins polarisables, via des groupements intermédiaires  $\text{TeO}_{3+1}$  (sauf dans le cas d'un ajout de  $\text{TiO}_2$  [30, 140]) et donc une dépolymérisation progressive du verre par formation d'oxygène non pontants [30, 141-143].

Ces oxydes modificateurs, tels que  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ,  $\text{M}_2\text{O}$  ( $\text{M} = \text{alcalin}, \text{Tl} \dots$ ),  $\text{MO}$  ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba} \dots$ ), sont appelés ainsi car, incorporés dans la matrice vitreuse à base d'oxyde de tellure, ils entraînent une modification du réseau vitreux qui se manifeste généralement par la rupture des enchaînements des polyèdres existants.

Les modifications structurales (dépolymérisation), non totalement compensées par l'apport des liaisons polarisables  $\text{M} - \text{O}$ , se traduisent alors, pour les oxydes modificateurs tels que  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{WO}_3$  ou  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ , par une diminution des performances optiques non linéaires. Inversement, pour les oxydes contenant un cation hyperpolarisable et possédant de ce fait une paire électronique libre  $ns^2$ , tels que  $\text{Tl}_2\text{O}$ , les modifications structurales sont largement compensées par la polarisabilité de ces doublets. Cela se traduit par une augmentation de la susceptibilité d'ordre trois pour des teneurs cependant faibles en  $\text{Tl}_2\text{O}$ .

Pour un taux trop élevé d'ions modificateurs, valable également dans le cas de l'oxyde de thallium  $\text{Tl}_2\text{O}$ , la dépolymérisation importante du réseau tellurite devient alors prédominante et provoque une diminution de la susceptibilité non linéaire d'ordre trois  $\chi^{(3)}$ .

Les valeurs de la susceptibilité non linéaire d'ordre trois les plus élevées sont à ce jour celles des verres du système  $\text{TeO}_2 - \text{Tl}_2\text{O} - \text{Bi}_2\text{O}_3$ , contenant moins de 40% en moles de  $\text{TlO}_{0,5}$  [28, 62, 103]. Elles sont environ trois fois plus fortes que celle observée pour le verre SF59 pris comme référence.

Le verre de composition molaire 90% TeO<sub>2</sub> – 10% WO<sub>3</sub>, malgré la présence en faible quantité d'un oxyde modificateur dépolymérisant (WO<sub>3</sub>), présente une valeur élevée de la susceptibilité d'ordre trois ( $\chi^{(3)} \approx 400.10^{-23} \text{ m}^2/\text{V}^2$ ).

### *2.1.2 Relation entre les susceptibilités non linéaires de second et de troisième ordre*

La valeur élevée de la susceptibilité d'ordre trois du verre de composition molaire 90% TeO<sub>2</sub> – 10% WO<sub>3</sub> laisse présager une forte valeur de la susceptibilité d'ordre deux. En effet, en se référant à la relation  $\chi^{(2)} \propto 3 \chi^{(3)} E_{\text{dc}}$  (modèle de migration de charges proposé pour expliquer l'origine de la génération de seconde harmonique au sein des verres polés thermiquement), la susceptibilité d'ordre deux proviendrait, en partie, du couplage entre la susceptibilité d'ordre trois et le champ électrostatique interne  $E_{\text{dc}}$  présent dans le matériau après le traitement de poling thermique.

Ce rapport étroit entre la susceptibilité non linéaire d'ordre deux et celle d'ordre trois est confirmé par les résultats de génération de seconde harmonique d'une étude antérieure sur des verres du système TeO<sub>2</sub> – WO<sub>3</sub>. Ainsi, Tanaka et al [76] ont mesuré sur un verre polé de composition molaire 80% TeO<sub>2</sub> – 20% WO<sub>3</sub> un fort  $\chi^{(2)}$  dans les conditions de poling thermique suivantes : 250°C, 3 kV, 20 minutes. La valeur mesurée, estimée à 2,1 pm/V et représentant près de 40% du  $\chi_{22}^{(2)}$  du cristal de LiNbO<sub>3</sub>, se révélerait être la plus forte valeur de susceptibilité non linéaire d'ordre deux jamais obtenue au sein des verres tellurites.

Ces résultats de susceptibilités non linéaires d'ordre deux et trois permettent de considérer les verres du système TeO<sub>2</sub> – WO<sub>3</sub> polés thermiquement (pour des compositions riches en oxyde de tellure), comme d'excellents candidats pour le doublage de fréquence.

## 2.2 Cristallisation de phases non centrosymétriques

La possibilité de faire cristalliser des nanoparticules d'une phase non centrosymétrique au sein d'une matrice vitreuse transparente permettrait d'engendrer directement dans le matériau une non linéarité d'ordre deux. Par ailleurs, ces vitrocéramiques transparentes peuvent être soumises ultérieurement à un traitement de poling thermique qui pourrait conduire les particules cristallisées à s'orienter selon une direction préférentielle sous l'action du champ électrique. L'effet du poling thermique sur des vitrocéramiques serait alors d'accroître le signal de seconde harmonique. Ainsi, la combinaison d'une nanocristallisation et d'un traitement de poling thermique permettrait d'obtenir un signal de seconde harmonique d'intensité nettement plus élevée que celle enregistrée sur les verres originels [13-18, 91].

Cela va de soi qu'un matériau possédant une forte susceptibilité d'ordre trois et susceptible d'engendrer des nanocristallites d'une phase non centrosymétrique, améliore ses chances de générer un fort signal de seconde harmonique.

### 2.2.1 *Cristallisation de phases non centrosymétriques au sein des verres du système $TeO_2 - WO_3$*

Les verres du système  $TeO_2 - WO_3$  présentent de forts indices non linéaires de troisième ordre pour des compositions riches en oxyde de tellure (cf paragraphe 2.1.1 de ce chapitre). Nous allons maintenant montrer qu'il est possible de faire cristalliser des particules de phase(s) non centrosymétrique(s) à partir de traitements thermiques adaptés.

Parmi les différentes variétés d'oxyde de tellure actuellement identifiées et caractérisées (cf paragraphe 3.2 du chapitre I), variétés  $\alpha$ ,  $\gamma$ ,  $\beta$  et  $\delta$ , seules les variétés  $TeO_2 \alpha$  et  $TeO_2 \gamma$  ont été clairement observées lors de la recristallisation en température des différentes compositions vitreuses du système  $TeO_2 - WO_3$  (cf paragraphe 1.2.2 de ce chapitre). En effet, la variété métastable  $TeO_2 \delta$  apparaît seulement pour des compositions molaires inférieures à 5% en  $WO_3$  et se transforme rapidement en la variété stable  $TeO_2 \alpha$  alors que la phase  $TeO_2 \gamma$  apparaît pour les compositions vitreuses contenant entre 2,5% et 15% en moles de  $WO_3$  et se transforme progressivement en la phase stable  $TeO_2 \alpha$ .

Les phases  $\text{TeO}_2 \alpha$  et  $\text{TeO}_2 \gamma$  sont particulièrement intéressantes puisqu'elles cristallisent respectivement dans les symétries quadratique et orthorhombique, selon les groupes d'espace respectifs  $P4_12_12$  et  $P2_12_12_1$ . Aucun de ces groupes d'espace ne présente de centre d'inversion\* [144], ce qui signifie que les deux phases  $\text{TeO}_2 \alpha$  et  $\text{TeO}_2 \gamma$  sont non centrosymétriques.

Il semble par conséquent possible de provoquer, via un traitement thermique adapté, une cristallisation de l'une et/ou l'autre phase non centrosymétrique –  $\text{TeO}_2 \alpha$  et/ou  $\text{TeO}_2 \gamma$  – au sein des verres du système  $\text{TeO}_2 - \text{WO}_3$  pour des compositions riches en oxyde de tellure et plus précisément pour une teneur comprise entre 2,5 et 15% en oxyde de tungstène.

Sachant que nous nous intéressons à la génération de seconde harmonique dans ces matériaux, il paraît indispensable dans un premier temps de mesurer la susceptibilité non linéaire d'ordre deux  $\chi^{(2)}$  de chacune des phases cristallisées non centrosymétriques  $\text{TeO}_2 \alpha$  et  $\text{TeO}_2 \gamma$  afin de vérifier leur aptitude au doublage de fréquence.

## 2.2.2 *Vérification des propriétés non linéaires d'ordre deux des phases $\text{TeO}_2 \alpha$ et $\text{TeO}_2 \gamma$*

Dans ce paragraphe, nous reportons les résultats de génération de seconde harmonique mesurée sur poudre des phases  $\text{TeO}_2 \alpha$  et  $\text{TeO}_2 \gamma$  [145]. Cette mesure du signal de seconde harmonique sur poudre est basée sur la méthode développée par Kurtz et Perry [146].

### 2.2.2.1 Préparation des échantillons et montage expérimental de mesure de la non linéarité de second ordre

La poudre de  $\text{TeO}_2 \alpha$  a été préparée par décomposition à  $550^\circ\text{C}$  de l'acide orthotellurique  $\text{H}_6\text{TeO}_6$  (produit commercial Aldrich, de pureté 99,9%). Quant à la poudre de  $\text{TeO}_2 \gamma$ , elle a été obtenue après un traitement thermique à  $320^\circ\text{C}$  pendant 24 heures d'un

---

\* Annexe 2

verre de composition molaire 95%  $\text{TeO}_2$  – 5%  $\text{PbO}$ . Ce verre a été élaboré d’abord par fusion à  $800^\circ\text{C}$  pendant 20 minutes d’un mélange en proportions déterminées de  $\text{TeO}_2$   $\alpha$  et de  $\text{PbO}$  (produit commercial Aldrich, de pureté 99,5%), dans un creuset en platine, puis par hypertrempe (refroidissement ultra rapide dans un mélange eau/glace – éthanol –  $\text{NaCl}$ , à une température d’environ  $-10^\circ\text{C}$ ) du mélange fondu.

La nature de chacune des phases  $\alpha$  et  $\gamma$  a été vérifiée par diffraction des rayons X. La taille moyenne des grains des poudres, déterminée par microscopie électronique, est d’environ  $40\ \mu\text{m}$ .

Le montage expérimental, réalisé au laboratoire et utilisé pour évaluer la non linéarité d’ordre deux des échantillons, est du type de celui détaillé dans le paragraphe 3.8.2.3 du chapitre II.

Brièvement, il comprend un laser Nd/YAG comme source lumineuse, opérant à une fréquence de 5,4 KHz, pour un temps d’impulsion de 600 ps, pour une puissance moyenne de 87 mW et fonctionnant à la longueur d’onde de 1064 nm. Le faisceau fondamental est irradié et focalisé sur l’échantillon sur 1 mm de diamètre. Une série de filtres, placée à l’entrée du dispositif de détection, permet d’une part d’absorber le faisceau fondamental  $\omega$  (à 1064 nm) et d’autre part de ne laisser passer que le faisceau harmonique  $2\omega$  (à 532 nm). Le faisceau transmis est alors enregistré par le dispositif de détection et transcrit en signal au moyen d’un oscilloscope.

Pour vérifier l’existence d’une non linéarité d’ordre deux, il suffit de diriger le faisceau laser à la fréquence fondamentale  $\omega$  sur l’échantillon pulvérulent puis de mesurer l’amplitude du faisceau généré en sortie, à la fréquence harmonique  $2\omega$ .

Le support des échantillons a été réalisé à partir d’une feuille cartonnée de 0,3 mm d’épaisseur, percée sur 1 cm de diamètre pour permettre d’introduire l’échantillon sous forme de poudre. Elle est insérée entre deux morceaux de Scotch double face sur lesquels viennent se coller sur les faces extérieures deux lames minces de microscope en verre.

Les cristaux doubleurs de fréquence, tels le quartz  $\alpha$   $\text{SiO}_2$  (National Institute of Standards and Technology) et le niobate de lithium  $\text{LiNbO}_3$  (poudre commerciale Alfa Aesar, de pureté 99,9995%) peuvent être indifféremment pris comme référence.

#### 2.2.2.2 Résultats

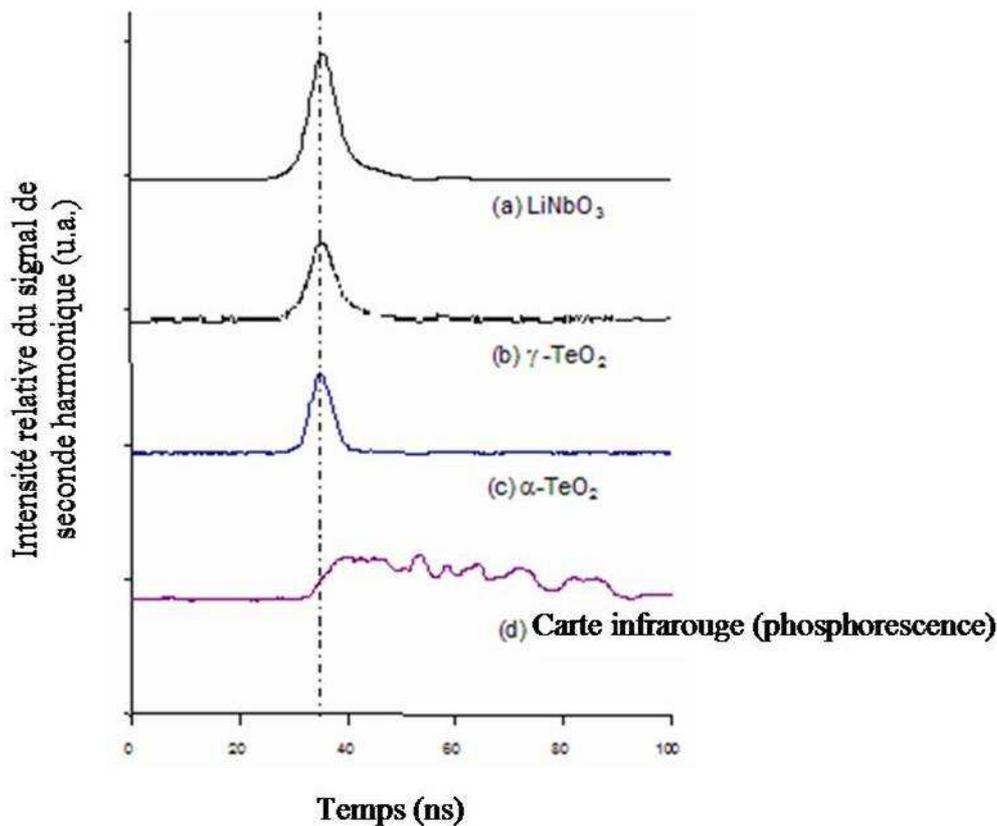
Le montage réalisé au laboratoire ne permet pas de mesurer le coefficient non linéaire de second ordre  $d_{ij}$ , et par conséquent la susceptibilité non linéaire d'ordre deux  $\chi^{(2)}$  ( $\chi^{(2)} = 2 d_{ij}$ ). Il autorise seulement la comparaison des oscillogrammes enregistrés. A noter qu'un oscillogramme représente l'amplitude du faisceau transmis par l'échantillon irradié par le faisceau laser, c'est-à-dire l'intensité du signal généré par l'échantillon.

L'intérêt est alors de comparer les oscillogrammes des poudres de  $\text{TeO}_2 \alpha$  et de  $\text{TeO}_2 \gamma$  avec les oscillogrammes des cristaux doubleurs de fréquence de référence (quartz  $\alpha$   $\text{SiO}_2$  et  $\text{LiNbO}_3$ ). Grâce à ces derniers, il est effectivement possible de différencier le signal de seconde harmonique d'un signal dû à un autre phénomène comme la phosphorescence.

Pour notre étude, nous utiliserons le cristal doubleur de fréquence  $\text{LiNbO}_3$  comme référence, dont l'oscillogramme, représentant l'intensité du signal de seconde harmonique, sera pris comme élément de comparaison.

La figure 43 montre les oscillogrammes correspondant aux différents signaux émanant de  $\text{LiNbO}_3$ , de  $\text{TeO}_2 \alpha$ , de  $\text{TeO}_2 \gamma$  et d'une carte infrarouge, en fonction du temps d'irradiation. Pour une question de clarté, les intensités du signal de  $\text{LiNbO}_3$  et de celui de  $\text{TeO}_2 \gamma$  ont été atténuées d'un facteur 100.

L'allure des oscillogrammes des phases  $\text{TeO}_2 \alpha$  et  $\text{TeO}_2 \gamma$  est similaire à celle obtenue pour  $\text{LiNbO}_3$ , ce qui signifie que les phases  $\alpha$  et  $\gamma$  de l'oxyde de tellure génèrent un signal de seconde harmonique. L'oscillogramme de la carte infrarouge montre en effet un signal moins intense, beaucoup plus étalé dans le temps que celui de  $\text{LiNbO}_3$  et qui décroît avec le temps, caractéristique d'un signal dû à la phosphorescence.



**Figure 43. Oscillogrammes des différents échantillons pulvérulents : (a)  $\text{LiNbO}_3$  (atténuation d'un facteur 100), (b)  $\text{TeO}_2 \gamma$  (atténuation d'un facteur 100), (c)  $\text{TeO}_2 \alpha$ , (d) carte infrarouge (phosphorescence)**

Par ailleurs, l'intensité du signal de seconde harmonique, donc à fortiori la non linéarité de second ordre de la poudre cristalline  $\text{TeO}_2 \gamma$  est environ 100 fois plus élevée que celle de la phase  $\text{TeO}_2 \alpha$ . L'intensité du signal de seconde harmonique mesurée pour la phase  $\text{TeO}_2 \alpha$  est relativement faible et se trouve être du même ordre de grandeur que celle mesurée précédemment par Porter et al [147] :  $I_{\text{SH}}(\text{quartz}) \approx 1,7 \times I_{\text{SH}}(\text{TeO}_2 \alpha)$ .

Quant au signal de seconde harmonique de la phase  $\text{TeO}_2 \gamma$ , il est environ 70 fois plus élevé que celui du quartz et représente près de 6% du signal de la poudre de  $\text{LiNbO}_3$ .

Il est important de noter que les valeurs données précédemment ont été calculées en irradiant les divers échantillons sous une puissance constante, contrairement à celles montrées à la figure 43.

En résumé, la génération d'une seconde harmonique a bien été démontrée au sein des poudres cristallines non centrosymétriques  $\text{TeO}_2 \alpha$  et  $\text{TeO}_2 \gamma$ . Cependant, le signal est largement (100 fois) plus intense pour la phase  $\text{TeO}_2 \gamma$  que pour la phase  $\text{TeO}_2 \alpha$ . Il est par conséquent plus intéressant de faire cristalliser la phase  $\text{TeO}_2 \gamma$  que la phase  $\text{TeO}_2 \alpha$  au sein des verres du système  $\text{TeO}_2 - \text{WO}_3$ . Ainsi, des vitrocéramiques transparentes, réalisées à partir des verres à base d'oxydes de tellure et de tungstène, contenant des particules cristallisées de  $\text{TeO}_2 \gamma$ , pourraient engendrer directement un fort signal de seconde harmonique.

## 2.3 Conclusions

Les verres à base d'oxyde de tellure comportant des oxydes modificateurs d'éléments  $d^0$  comme  $\text{WO}_3$ , possèdent des propriétés plus faibles en terme de non linéarité que les verres tellurites contenant moins de 40% en moles de  $\text{TlO}_{0,5}$ . En revanche, l'insertion de  $\text{WO}_3$  permet d'obtenir facilement des verres, possédant des températures de transition vitreuse  $T_g$  assez basses, de l'ordre de 300 à 370°C, ainsi qu'une bonne stabilité thermique (écart  $T_c - T_g$  pouvant atteindre 100°C).

Les verres et les vitrocéramiques transparentes du système  $\text{TeO}_2 - \text{WO}_3$  sont susceptibles de présenter de remarquables propriétés de doublage de fréquence pour les raisons suivantes :

- Le verre de composition molaire 90%  $\text{TeO}_2 - 10\% \text{WO}_3$  présente une valeur de la susceptibilité d'ordre trois,  $\chi^{(3)} \approx 400.10^{-23} \text{ m}^2/\text{V}^2$ , parmi les plus élevées des verres tellurites.

- Le verre de composition molaire 80% TeO<sub>2</sub> – 20% WO<sub>3</sub> polé thermiquement à 250°C, sous 3 kV, pendant 20 minutes, possède un  $\chi^{(2)}$  dont la valeur est donnée comme atteignant 2,1 pm/V. Cette valeur représente près de 40% du  $\chi_{22}^{(2)}$  du cristal de LiNbO<sub>3</sub> et se révèle être la plus forte valeur de la non linéarité d'ordre deux jamais obtenue dans les verres tellurites.

- La variété cristalline  $\gamma$  de l'oxyde de tellure, phase non centrosymétrique, est présente lors de la recristallisation des verres à base de TeO<sub>2</sub> de compositions comprises entre 2,5 et 15% en moles de WO<sub>3</sub>. La poudre de TeO<sub>2</sub>  $\gamma$  génère un signal de seconde harmonique 100 fois plus important que celui de la phase TeO<sub>2</sub>  $\alpha$ , environ 70 fois plus élevé que celui du quartz et soit près de 6% du signal de la poudre de LiNbO<sub>3</sub>.

Le verre de composition molaire particulière 84,15% TeO<sub>2</sub> – 14,85% WO<sub>3</sub> – 2% SbO<sub>1,5</sub> a finalement été retenu pour la suite de l'étude pour deux raisons essentielles :

- C'est une composition intermédiaire entre la composition 90% TeO<sub>2</sub> – 10% WO<sub>3</sub> à fort coefficient non linéaire d'ordre trois et la composition 80% TeO<sub>2</sub> – 20% WO<sub>3</sub> à fort coefficient non linéaire d'ordre deux, qui devrait donc, après avoir subi un traitement de poling thermique, montrer des performances non linéaires élevées.

- La recristallisation en fonction de la température du verre conduit à la phase TeO<sub>2</sub>  $\gamma$ . Cette phase non centrosymétrique est intéressante puisqu'elle présente un signal de seconde harmonique 70 fois plus élevé que celui du quartz et valant près de 6% du signal de la poudre de LiNbO<sub>3</sub>, considéré comme le cristal doubleur de fréquence de référence. Cette composition pourra permettre de réaliser des vitrocéramiques par cristallisation contrôlée, contenant des particules de la phase non centrosymétrique TeO<sub>2</sub>  $\gamma$ .

En résumé, le verre de composition molaire 84,15% TeO<sub>2</sub> – 14,85% WO<sub>3</sub> – 2% SbO<sub>1,5</sub> susceptible d'une part de présenter de fortes susceptibilités non linéaires de second et de troisième ordres et d'autre part de permettre la cristallisation d'entités TeO<sub>2</sub>  $\gamma$  non centrosymétriques, représente un matériau très prometteur dans le domaine du doublage de fréquence.

### **3 Caractéristiques physiques et thermiques du verre de composition 84,15% TeO<sub>2</sub> – 14,85% WO<sub>3</sub> – 2% SbO<sub>1,5</sub>**

Les différentes caractéristiques des verres du système TeO<sub>2</sub> – WO<sub>3</sub>, réalisées par différents auteurs, sont rappelées dans le paragraphe 1 de ce chapitre.

Dans ce paragraphe-ci, seront présentées succinctement les caractéristiques physiques et thermiques du verre de composition molaire 84,15% TeO<sub>2</sub> – 14,85% WO<sub>3</sub> – 2% SbO<sub>1,5</sub> retenue pour cette étude.

#### **3.1 Caractéristiques physiques**

Les verres ont été réalisés dans nos conditions expérimentales par fusion à 800°C dans des tubes en or scellés pour les poudres ou dans des creusets en platine pour les pastilles, suivi d'une trempe classique à l'air. Une faible quantité de Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2% en mole) a été ajoutée dans le but d'éclaircir les pastilles vitreuses, c'est pourquoi la composition molaire exacte des verres synthétisés est 84,15% TeO<sub>2</sub> – 14,85% WO<sub>3</sub> – 2% SbO<sub>1,5</sub>.

Les verres obtenus sont transparents, homogène, de couleur jaune pâle et de masse volumique 5,88 g/cm<sup>-3</sup>.

D'une manière générale, les verres à base de TeO<sub>2</sub> transmettent dans un large domaine de longueur d'onde : du proche infrarouge jusqu'à l'ultraviolet. Le domaine de transparence des verres de composition molaire 84,15% TeO<sub>2</sub> – 14,85% WO<sub>3</sub> – 2% SbO<sub>1,5</sub>, montré à la figure 44, s'étend de 500 nm à 2800 nm. Très peu absorbants dans le visible et le proche infrarouge, le pourcentage maximal de transmission de ces verres est voisin de 80%. En revanche, ces verres absorbent totalement dans le domaine de l'ultraviolet entre 200 et 400 nm (figure 45).

En ce qui concerne les mesures de génération de seconde harmonique dont les résultats seront donnés dans le chapitre V, le paramètre d'absorption à la fréquence fondamentale  $\omega$  (1064 nm) et à la fréquence harmonique  $2\omega$  (532 nm) est extrêmement important puisqu'il intervient lors de la simulation des franges de Maker. En ignorant le phénomène d'absorption, la valeur du coefficient non linéaire d'ordre deux  $d_{ij}$  estimée pourrait être erronée.

La figure 45 indique clairement que les verres n'absorbent pas à la fréquence fondamentale  $\omega$ , mais absorbent très légèrement à la fréquence harmonique  $2\omega$ . Cette faible absorption sera finalement prise en compte dans le calcul du coefficient  $d_{ij}$ .

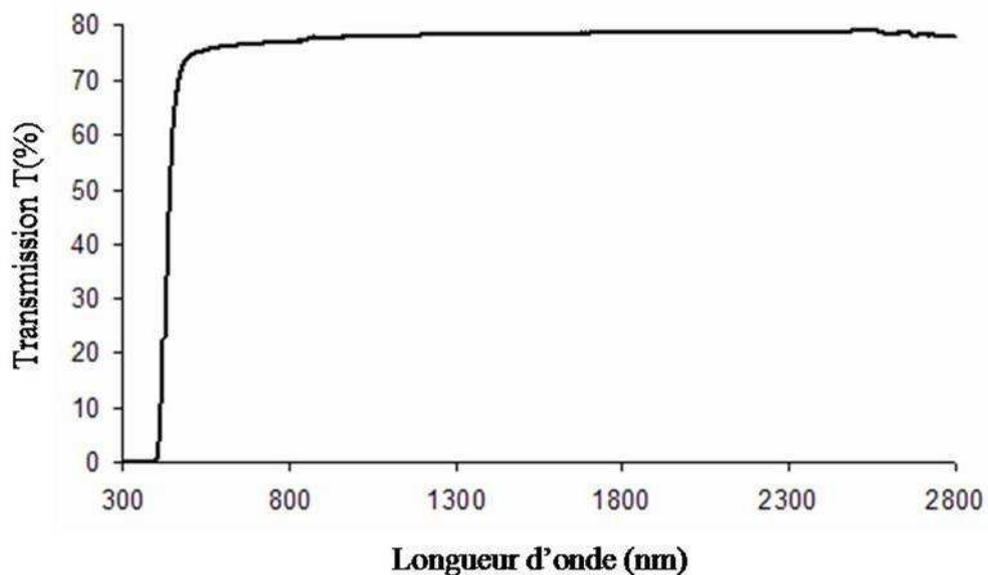


Figure 44. Spectre de transmission ultraviolet – visible – proche infrarouge du verre de composition 84,15%  $\text{TeO}_2$  – 14,85%  $\text{WO}_3$  – 2%  $\text{SbO}_{1,5}$  (mesure réalisée sur une pastille de 0,5 mm d'épaisseur )

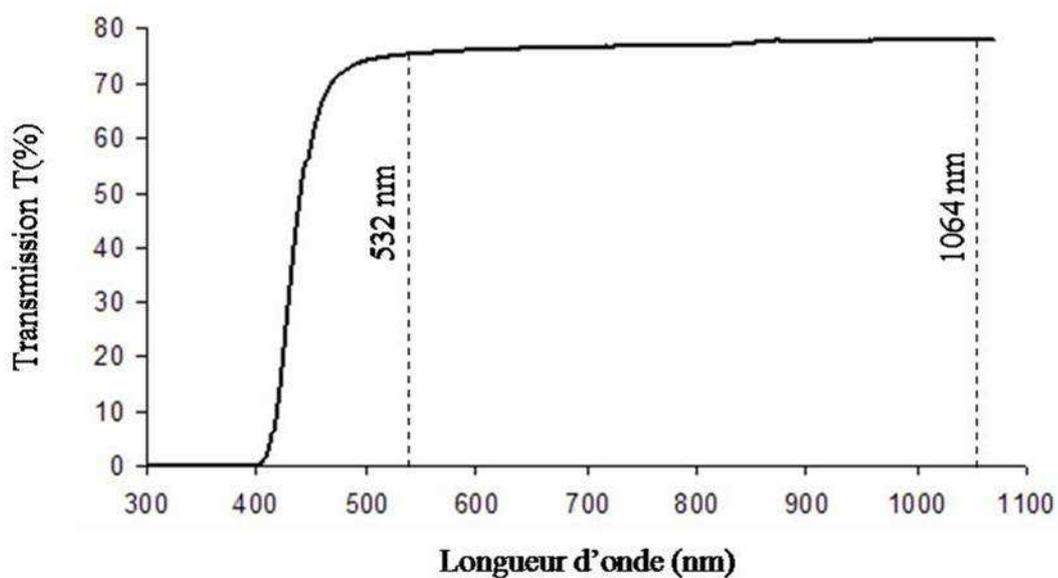


Figure 45. Spectre de transmission ultraviolet – visible du verre de composition 84,15%  $\text{TeO}_2$  – 14,85%  $\text{WO}_3$  – 2%  $\text{SbO}_{1,5}$  (mesure réalisée sur une pastille de 0,5 mm d'épaisseur )

## 3.2 Caractéristiques thermiques

Le comportement à la cristallisation du verre de composition 84,15%  $\text{TeO}_2$  – 14,85%  $\text{WO}_3$  – 2%  $\text{SbO}_{1,5}$  a été suivi à la fois et par analyse calorimétrique différentielle (DSC) et par thermodiffraction des rayons X.

La courbe DSC du verre de composition 84,15%  $\text{TeO}_2$  – 14,85%  $\text{WO}_3$  – 2%  $\text{SbO}_{1,5}$  est donnée à la figure 46. Elle permet de connaître avec précision les températures de transition vitreuse  $T_g$  et de première cristallisation  $T_c$ . Ces deux températures jouent un rôle prédominant dans le traitement thermique appliqué aux verres lors de la réalisation de vitrocéramiques (cf paragraphe 3.1.2 du chapitre I).

La courbe DSC du verre à l'étude présente un accident de la ligne de base à 344°C qui correspond à la température de transition vitreuse  $T_g$ . Pour des températures plus élevées, deux pics exothermiques apparaissent dont le premier correspond à la température de première cristallisation ( $T_c = 440^\circ\text{C}$ ). L'explication de ces pics exothermiques est donnée par l'analyse des diagrammes de diffraction des rayons X en fonction de la température (figure 47).

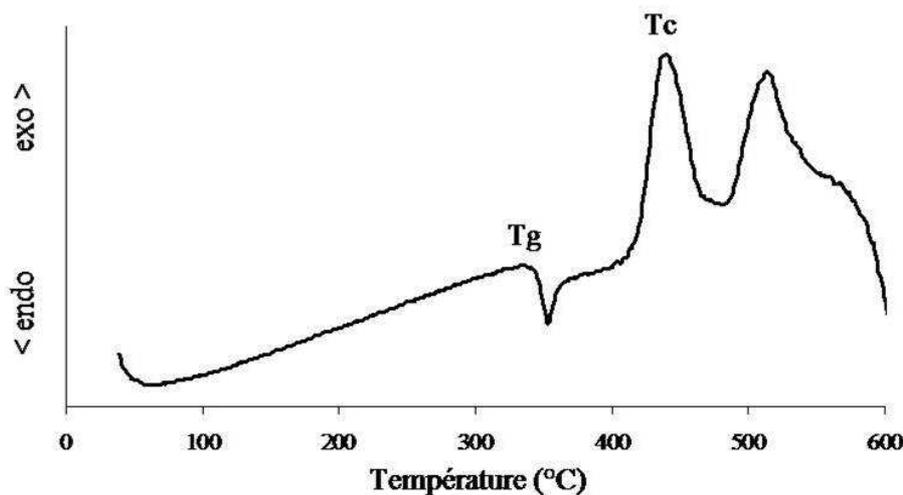
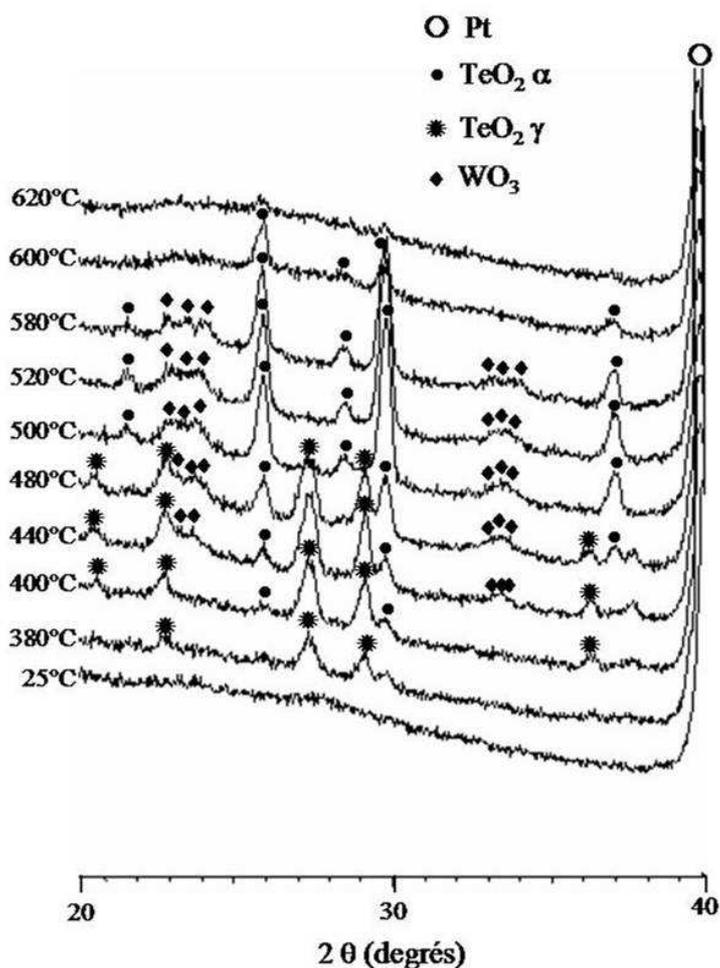


Figure 46. Courbe de DSC du verre de composition 84,15%  $\text{TeO}_2$  – 14,85%  $\text{WO}_3$  – 2%  $\text{SbO}_{1,5}$

Les températures de cristallisation et de transformation données par les diagrammes de diffraction de rayons X sont plus basses que celles mesurées par DSC. Ceci s'explique par le fait que l'échantillon subit, dans le cas de la thermodiffraction, un palier à chaque température.

Le premier pic exothermique observé sur la courbe de DSC vers 440°C, correspond à la cristallisation successive de la phase  $\text{TeO}_2 \gamma$  et de  $\text{WO}_3$ , apparaissant respectivement dès 380°C et 440°C sur les diagrammes de diffraction de rayons X. Le deuxième pic exothermique, situé vers 525°C, correspond à la transformation progressive (entre 440 et 480°C sur les diagrammes de diffraction de rayons X) de la phase métastable  $\text{TeO}_2 \gamma$  en la phase stable  $\text{TeO}_2 \alpha$ .



**Figure 47. Diagrammes de diffraction des rayons X à diverses températures du verre de composition 84,15% TeO<sub>2</sub> – 14,85% WO<sub>3</sub> – 2% SbO<sub>1,5</sub> (porte – échantillon chauffant en Pt)**

En conclusion, l'étude des caractéristiques physiques et thermiques du verre analysé est essentielle pour la réalisation de vitrocéramiques transparentes à partir de cette composition. En effet, nous savons maintenant qu'une cristallisation de particules de la phase TeO<sub>2</sub> γ au sein du verre de composition 84,15% TeO<sub>2</sub> – 14,85% WO<sub>3</sub> – 2% SbO<sub>1,5</sub>, peut être réalisée par l'intermédiaire d'un traitement thermique entre 380°C et 440°C. Il est ainsi démontré, par diffraction des rayons X, que l'ajout de Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en faible quantité (2% en moles) ne modifie aucunement le comportement à la cristallisation du verre élaboré.

Par ailleurs, les verres étudiés absorbent peu dans le domaine visible – proche infrarouge, critère relativement important pour les mesures ultérieures de génération de seconde harmonique.

## Quatrième partie

### Etude des vitrocéramiques

84,15%  $\text{TeO}_2$  – 14,85%  $\text{WO}_3$  – 2%  $\text{SbO}_{1,5}$

Ce chapitre, concerne l'étude des vitrocéramiques de composition molaire 84,15%  $\text{TeO}_2$  – 14,85%  $\text{WO}_3$  – 2%  $\text{SbO}_{1,5}$ . Nous avons montré précédemment (cf paragraphe 3 du chapitre III) que la recristallisation des verres de cette composition conduit à la formation, entre 380°C et 440°C, de la phase non centrosymétrique  $\text{TeO}_2 \gamma$ . Aussi, la cristallisation de cette phase  $\text{TeO}_2 \gamma$  au sein de la matrice vitreuse semble possible, à partir de traitements thermiques adaptés.

Ainsi, nous présenterons tout d'abord les différents essais de traitements thermiques réalisés dans le but d'obtenir des vitrocéramiques transparentes. Ensuite, l'étude structurale de quelques échantillons représentatifs sera menée par comparaison avec les résultats obtenus sur le verre originel.

# 1 Les traitements thermiques

## 1.1 Rappels bibliographiques

Il est important de noter que la complexité et la difficulté à réaliser des vitrocéramiques dépendent bien évidemment de la nature des constituants du verre de base ainsi que de la nature de la phase à cristalliser au sein de la matrice vitreuse.

Le traitement thermique typique nécessaire à la réalisation de vitrocéramiques se décompose souvent en deux paliers (cf paragraphe 3.1.2 du chapitre I). Le premier palier correspondant à l'étape de nucléation de la phase cristalline doit être réalisé autour de la température de transition vitreuse  $T_g$  du verre originel et le second palier, attribué à l'étape de croissance des cristallites, doit s'effectuer à une température voisine de la température de cristallisation de la phase désirée et à environ  $50^\circ\text{C}$  en dessous de la température de transformation ou de redissolution de cette phase.

Des études antérieures sur le verre de composition  $80 \text{ TeO}_2 - 10 \text{ Nb}_2\text{O}_5 - 10 \text{ Na}_2\text{O}$  ( $T_g = 341^\circ\text{C}$ ,  $T_c = 390^\circ\text{C}$ ,  $T_f \geq 650^\circ\text{C}$ ), ont montré qu'un traitement thermique à deux paliers, soit 1 heure à  $370^\circ\text{C}$  puis 1 heure à  $400^\circ\text{C}$ , permet de réduire la taille des particules cristallisées et d'améliorer ainsi la transparence des vitrocéramiques obtenues [83].

Plusieurs auteurs ont réussi, à partir de la composition vitreuse  $70 \text{ TeO}_2 - 15 \text{ Nb}_2\text{O}_5 - 15 \text{ K}_2\text{O}$ , à élaborer des vitrocéramiques transparentes par l'intermédiaire de différents traitements thermiques, certains à un seul palier et d'autres à deux paliers. Torres et al [148], par exemple, ont étudié l'influence de la température de recuit sur la recristallisation du verre dont les températures caractéristiques sont :  $T_g = 375^\circ\text{C}$ ,  $T_{c1} = 500^\circ\text{C}$  (température de première cristallisation d'une phase de type fluorine),  $T_{c2} = 525^\circ\text{C}$  (température de deuxième cristallisation d'une phase inconnue). Ils ont alors effectué un traitement thermique à deux paliers : un premier palier à  $369^\circ\text{C}$  pendant 1 heure suivi d'un second à une température variable entre  $400$  et  $475^\circ\text{C}$  pendant 1 heure. Il s'avère que lorsque cette température du deuxième palier est comprise entre  $400$  et  $440^\circ\text{C}$ , la phase de type fluorine apparaît et le verre recristallisé reste transparent alors que lorsqu'elle est comprise entre  $450$  et  $475^\circ\text{C}$ , la phase

de type fluorine s'est transformée ; la phase inconnue apparaît dans la matrice vitreuse qui devient alors opaque. En revanche, Hart et al [99] ont choisi de n'effectuer qu'un seul palier lors du traitement thermique, soit un palier à 425°C pendant 168 heures, temps suffisamment long pour faire à la fois germer et croître les cristallites. Dernièrement, Tamagawa et al [15] ont réussi à élaborer des vitrocéramiques transparentes comportant des nanoparticules cristallisées de très petite taille, de l'ordre de 40 nm, dans une matrice vitreuse de composition proche de la précédente, 68 TeO<sub>2</sub> – 15 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – 15 K<sub>2</sub>O – 2 MoO<sub>3</sub>, via un traitement thermique à deux paliers : le premier palier effectué à 375°C (légèrement supérieure à T<sub>g</sub> = 369°C) pendant 5 heures et le deuxième palier à 415°C (à environ 50°C au dessus de T<sub>g</sub>) pendant 5 heures.

A partir d'une composition plus originale, à savoir 80 TeO<sub>2</sub> – 10 PbF<sub>2</sub> – 10 CdF<sub>2</sub>, Silva et al [86] ont également étudié l'influence du temps et de la température de recuit. Ce verre présente une température de transition vitreuse T<sub>g</sub> = 243°C, et une température de première cristallisation T<sub>c</sub> = 258°C, relativement proche de T<sub>g</sub>. Ils ont alors opté pour un traitement thermique à un seul palier. Un traitement thermique à 300°C pendant 30 minutes conduit à une légère recristallisation du verre, la phase cristalline identifiée étant la phase PbTe<sub>3</sub>O<sub>7</sub>, et permet de conserver la transparence du verre originel. Un traitement thermique à 400°C pendant un temps très court, 5 minutes, engendre une décomposition de la phase PbTe<sub>3</sub>O<sub>7</sub> en plusieurs phases dont celle majoritaire est la phase stable TeO<sub>2</sub> α. La vitrocéramique élaborée reste transparente. Enfin, en prolongeant le temps de recuit à 60 minutes à 400°C, le verre recristallisé devient opaque en raison d'une trop forte concentration de la phase TeO<sub>2</sub> α au sein de la matrice vitreuse.

## 1.2 Essais de différents traitements thermiques

Il s'agit dans cette étude de réaliser, via des traitements thermiques adaptés, des vitrocéramiques transparentes contenant des nanoparticules cristallisées de la phase TeO<sub>2</sub> γ, réparties de façon homogène dans la matrice vitreuse de composition molaire 84,15% TeO<sub>2</sub> – 14,85% WO<sub>3</sub> – 2% SbO<sub>1,5</sub>.

Or,  $\text{TeO}_2 \gamma$  est une phase métastable qui se transforme de manière irréversible en la phase stable  $\text{TeO}_2 \alpha$  avec la température de recristallisation croissante. Le choix du traitement thermique appliqué est donc d'une importance capitale pour faire cristalliser sélectivement la phase  $\text{TeO}_2 \gamma$ , et obtenir des vitrocéramiques transparentes.

Le contrôle des étapes de nucléation et de croissance de la phase cristalline nécessite la connaissance des températures de transition vitreuse  $T_g$  et de première cristallisation  $T_c$  (phase  $\text{TeO}_2 \gamma$ ) du verre étudié de composition 84,15%  $\text{TeO}_2$  – 14,85%  $\text{WO}_3$  – 2%  $\text{SbO}_{1,5}$ . Ces valeurs, déterminées précédemment par DSC et thermodiffraction des rayons X (cf paragraphe 3 du chapitre III), sont répertoriées dans le tableau 12 suivant :

Températures caractéristiques	DSC	Thermodiffraction des rayons X
$T_g$	344°C	/
$T_c$	440°C	380°C – 440°C
$T_t$ ( $\text{TeO}_2 \alpha \rightarrow \text{TeO}_2 \gamma$ )	515°C	440 – 480°C

**Tableau 12. Températures caractéristiques (température de transition vitreuse  $T_g$ , température de première cristallisation  $T_c$ , température de transformation de phase  $T_t$ ) du verre de composition molaire 84,15%  $\text{TeO}_2$  – 14,85%  $\text{WO}_3$  – 2%  $\text{SbO}_{1,5}$**

Différents traitements thermiques à un seul palier ou à deux paliers sont testés, en faisant varier la température de recuit entre 345°C (température proche de  $T_g$ ) et 440°C (température proche de  $T_c$ ), ainsi que le temps de recuit de quelques heures à plusieurs semaines (tableau 13). Les vitesses de montée et de descente en température sont de 2°C/min, quel que soit le traitement thermique appliqué.

Il est important de noter que les traitements thermiques sont systématiquement effectués sur des pastilles polies, conditions indispensables pour les caractérisations optiques ultérieures.

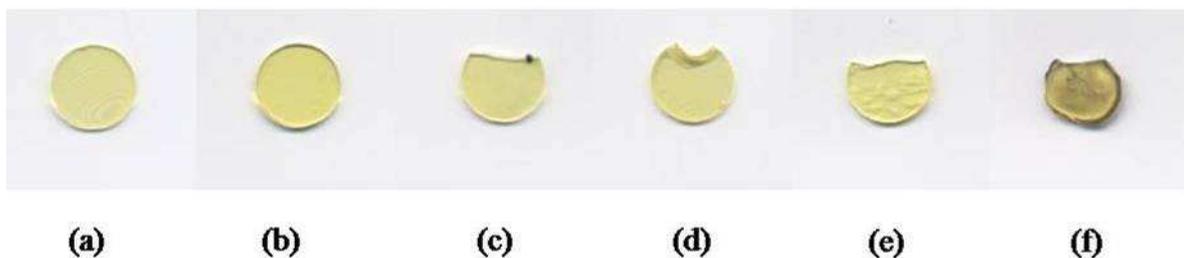
	Traitements thermiques			Observations visuelles / au microscope optique des pastilles recristallisées
	Nom de l'échantillon	Température (°C)	Temps (h)	
Un seul palier	TT1	360°C	160 h	Transparente, intacte / Grande quantité de cristallites en surface (~ 5-10 µm), répartition homogène
	TT2	370°C	72 h	Transparente, intacte / Grande quantité de cristallites en surface (~ 5µm)
	TT3	380°C	10 h	Transparence réduite, léger fluage / Grande quantité de cristallites en surface (~ 1-5µm), répartition homogène
	TT4	400°C	10 h	Opaque, de couleur verdâtre, fluage, fissures / Cristallisation totale
	TT5	440°C	5 h	Opaque, de couleur verdâtre, fluage, fissures / Cristallisation totale
Deux paliers	TT6	345°C 355°C	120 h 120 h	Transparente, intacte / Pas de cristallisation visible
	TT7	345°C 355°C	1 h 360 h	Transparente, intacte / Grande quantité de cristallites en surface (~ 5µm), répartition homogène
	TT8	350°C 380°C	24 h 5 h	Transparente, léger fluage / Grande quantité de cristallites en surface de forme et de taille variables (<1µm - ~ 1µm)
	TT9	345°C 390°C	24 h 15 h	Opacité partielle, de couleur verdâtre, fluage, fissures / Cristallisation presque totale
	TT10	345°C 400°C	24 h 1 h	Transparence réduite, fluage, nombreuses fissures / Cristallites dispersées en surface (<1µm)

Tableau 13. Résultats de recristallisation de quelques verres selon les différents traitements thermiques appliqués

L'analyse des résultats obtenus après traitements thermiques permet de dégager les remarques suivantes :

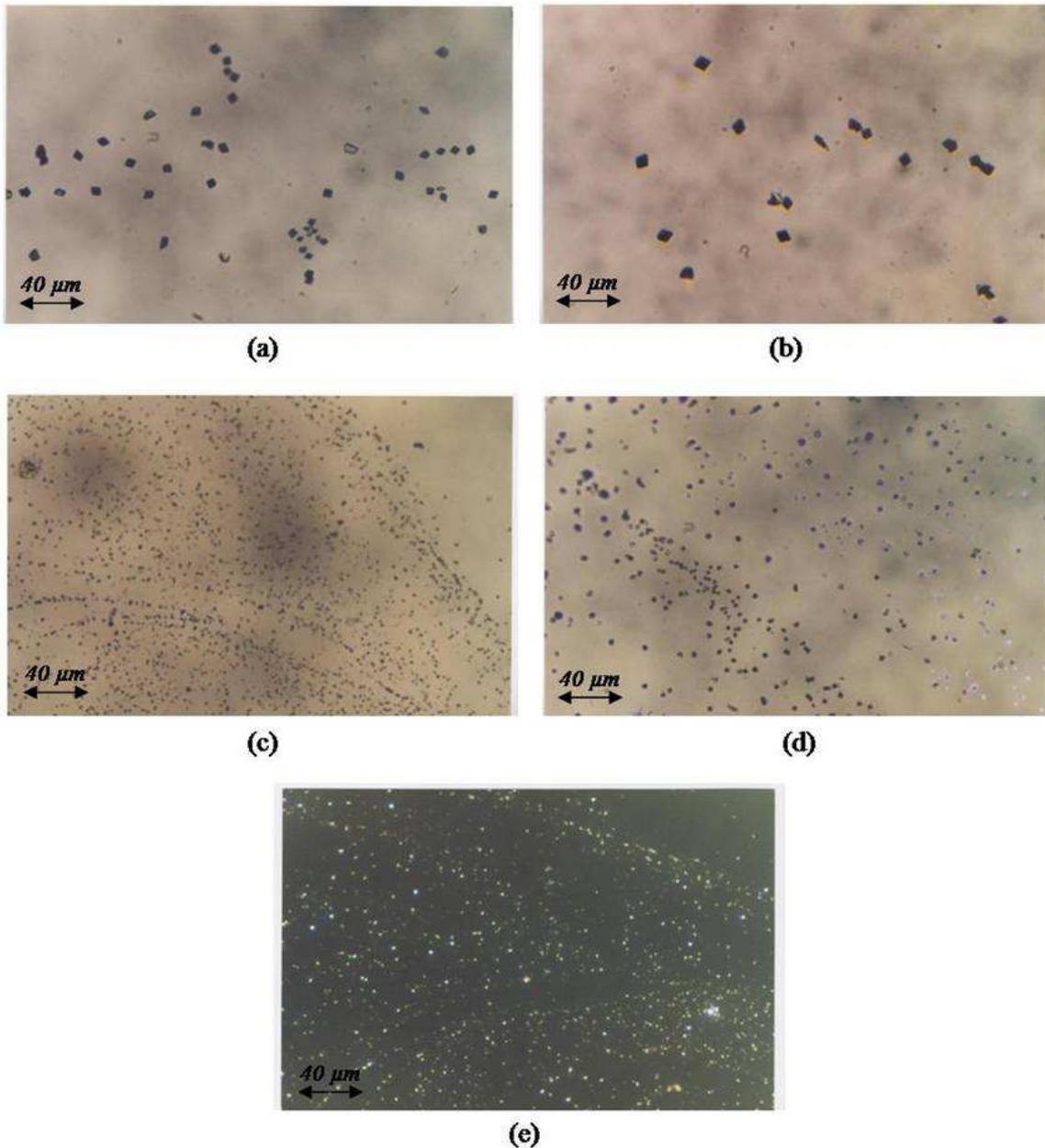
- Un traitement thermique à basse température, effectué entre 345 et 360°C (proche de  $T_g$ ), permet d'obtenir une vitrocéramique intacte et de même transparence que le verre originel quelque soit le temps de recuit.
- En revanche, un traitement thermique à plus haute température, entre 380 et 440°C, conduit à une opacité de la vitrocéramique d'autant plus importante que la température et le temps de recuit sont élevés. Un traitement thermique à une température supérieure à la température de transition vitreuse, conduit à un ramollissement du verre, entraînant lors de la descente à température ambiante, la détérioration du verre (fissures ou bris).
- L'évolution de la cristallisation au sein de la matrice vitreuse en fonction du traitement thermique appliqué est en accord avec celle des études antérieures, à savoir qu'un traitement thermique à deux paliers (premier palier réalisé autour de  $T_g$  et second palier autour de  $T_c$  : TT8 ou TT10), permet de réduire la taille des particules cristallisées. En effet, la taille des cristallites visibles en surface des pastilles recristallisées est de l'ordre de 5  $\mu m$  dans le cas d'un traitement thermique à un seul palier alors qu'elle peut être inférieure au  $\mu m$  pour certains traitements thermiques à deux paliers.

La figure 48. montre l'évolution de la transparence vers l'opacité des vitrocéramiques en fonction du temps et de la température de recuit.



**Figure 48. Evolution de la transparence des vitrocéramiques en fonction du traitement appliqué : (a) verre non recristallisé ; (b) TT1, verre recuit à 360°C, 160h ; (c) TT8, verre recuit à 350°C, 24h puis à 380°C, 5h ; (d) TT2, verre recuit à 370°C, 72h ; (e) TT3, verre recuit à 380°C, 10h ; (f) TT9, verre recuit à 345°C, 24h puis à 390°C, 15h**

La forme, la taille et la répartition des particules cristallisées dépendent étroitement du traitement thermique appliqué, comme en attestent les observations des surfaces des échantillons recristallisés, réalisées au microscope optique (figure 49).



**Figure 49. Photographies par microscopie optique (grossissement x 40) en lumière normale pour (a)-(b)-(c)-(d) et en lumière polarisée pour (e), en surface des vitrocéramiques obtenues à partir des traitements thermiques suivants : (a) TT1, 360°C,**

**160h ; (b) TT7, 345°C, 1h puis 355°C, 360h ; (c) et (e) TT8, 350°C, 24h puis 380°C, 5h ;  
(d) TT3, 380°C, 10h**

Les photos (a) et (b) correspondant à un traitement thermique respectif de 360°C pendant 160 heures et de 345°C pendant 1heure puis 355°C pendant 360 heures, montrent que les particules cristallisées, de forme octaédrique, en quantité conséquente et réparties de façon assez homogène en surface, ont une taille de l'ordre de 5 à 10  $\mu\text{m}$ . Les traitements thermiques de 350°C durant 24 heures puis 380°C durant 5 heures et de 380°C durant 10 heures (photos (c)/(e) et (d) respectivement), révèlent la présence d'un très grand nombre de cristallites, réparties de façon relativement homogène sur toute la surface des échantillons. La taille de ces cristallites, plus petite que celle des échantillons précédents, est de l'ordre du  $\mu\text{m}$  voire inférieure au  $\mu\text{m}$  pour le traitement thermique de 350°C pendant 24 heures puis 380°C pendant 5 heures.

L'observation de ces échantillons au microscope optique (focalisation de l'ordre du  $\mu\text{m}$ ) permet uniquement de déceler une microcristallisation de surface. Ainsi, il n'est pas exclu qu'il y ait présence de cristallites, de taille nanométrique, dans tout le volume de la pastille.

Afin de préciser l'influence du traitement thermique sur la cristallisation d'échantillons vitreux, quelques caractéristiques physico – chimiques de certaines vitrocéramiques TT1, TT2, TT3, TT6, TT7, TT8 et TT10 (cf tableau 13), ont été déterminées par spectroscopie ultraviolet – visible – proche infrarouge, par diffraction des rayons X, par diffusion Raman et par spectroscopie d'absorption des rayons X (XANES).

## 2 Spectroscopie ultraviolet – visible – proche infrarouge

Une simple observation visuelle des pastilles recristallisées permet de conclure sur leurs transparences ou leurs opacités. Cependant, une micro voire une nanocristallisation au sein de l'échantillon peut conduire à une extinction de la lumière transmise, d'autant plus forte que la cristallisation est importante. Il apparaît donc nécessaire de connaître avec précision l'absorbance des vitrocéramiques qui reste par ailleurs primordiale pour les mesures d'optiques non linéaires ultérieures (GSH). Le domaine de longueur d'onde qui nous intéresse tout particulièrement (300 à 2800 nm) correspond au domaine de l'ultraviolet – visible – proche infrarouge.

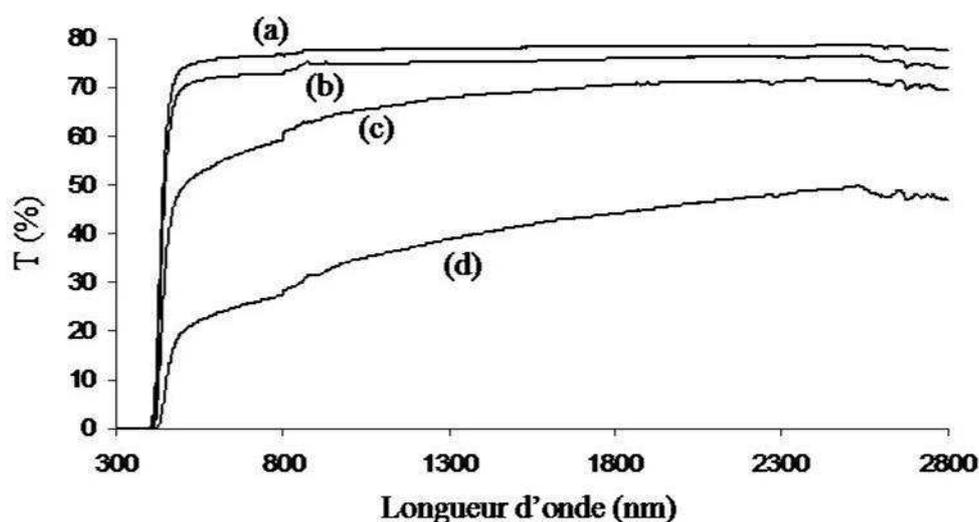
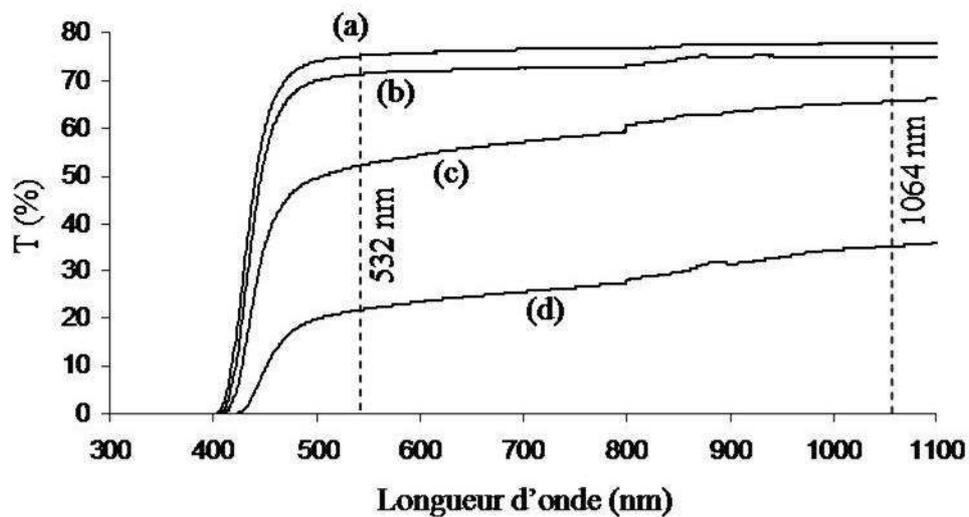


Figure 50. Spectres de transmission ultraviolet – visible – proche infrarouge : (a) du verre originel (0,5 mm d'épaisseur) ; (b)-(c)-(d) des vitrocéramiques TT8 (0,5 mm d'épaisseur), TT3 (1 mm d'épaisseur) et TT10 (1 mm d'épaisseur) respectivement



**Figure 51. Spectres de transmission ultraviolet – visible : (a) du verre originel (0,5 mm d'épaisseur) ; (b)-(c)-(d) des vitrocéramiques TT8 (0,5 mm d'épaisseur), TT3 (1 mm d'épaisseur) et TT10 (1 mm d'épaisseur) respectivement**

Pour une raison de lisibilité des spectres, les vitrocéramiques TT1, TT2, TT6 et TT7 n'ont pas été représentées sur les figures 50 et 51. Leurs spectres de transmission sont identiques à celui du verre non recristallisé (spectre (a)), ce qui signifie que les vitrocéramiques TT1, TT2, TT6 et TT7, comme le verre originel, transmettent dans le visible (à partir de 500 nm) et le proche infrarouge et absorbent dans l'ultraviolet (200 – 400 nm). Les traitements thermiques à basses températures, autour de la température de transition vitreuse  $T_g$  de 344°C, permettent donc de garder la même transparence que le verre originel.

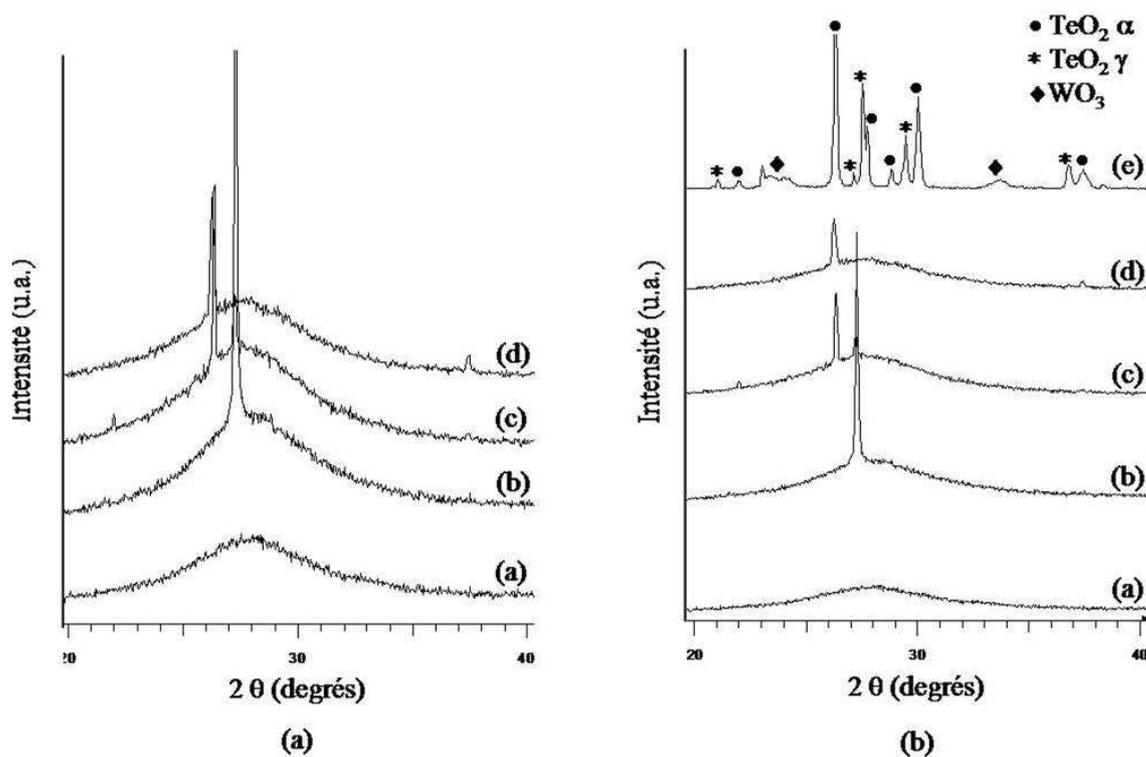
La vitrocéramique TT8 (spectre (b)) n'absorbe pas beaucoup plus que le verre originel mais montre de légères pertes par diffusion (la ligne du spectre de TT8 reste parallèle à celle du verre de base). Par contre, les vitrocéramiques TT3 (spectre (c)) et TT10 (spectre (d)), traitées à des températures nettement plus élevées, autour de la température de première cristallisation  $T_c$ , présentent une forte absorption et de fortes pertes par diffusion (la ligne des spectres de ces verres n'est plus parallèle à celle du verre de base). Ces pertes par absorption et par diffusion risquent d'être relativement gênantes pour les mesures de non linéarité de second ordre (GSH) qui utilisent les longueurs d'onde particulières 1064 nm (fréquence fondamentale  $\omega$ ) et 532 nm (fréquence harmonique  $2\omega$ ).

### **3 Diffraction des rayons X**

L'analyse par diffraction des rayons X est réalisée dans le but d'une part de vérifier le caractère cristallin ou amorphe des échantillons, et d'autre part de permettre d'identifier la ou les phases correspondant aux particules cristallisées.

Le diagramme de diffraction des rayons X typique d'un verre à base d'oxyde de tellure présente une bande large peu intense pour un angle d'incidence  $2\theta$  compris entre  $25$  et  $32^\circ$  (diagramme (a) des figures 52.a et b et 53).

Les figures 52.a et 53 révèlent d'une part, l'existence d'un ou plusieurs pics de diffraction fins et intenses pour chacune des vitrocéramiques TT1, TT2 et TT3 ayant subi un traitement thermique à un seul palier et d'autre part, la présence de pics de diffraction d'intensité relativement faible, voire l'absence totale de pics pour les vitrocéramiques TT6, TT7, TT8 et TT10 ayant subi un traitement thermique à deux paliers.



Figures 52.a et b. Diagrammes de diffraction de rayons X sur pastilles, selon différents traitements thermiques à un seul palier : (a) verre, (b) TT1, (c) TT2, (d) TT3, (e) TT5

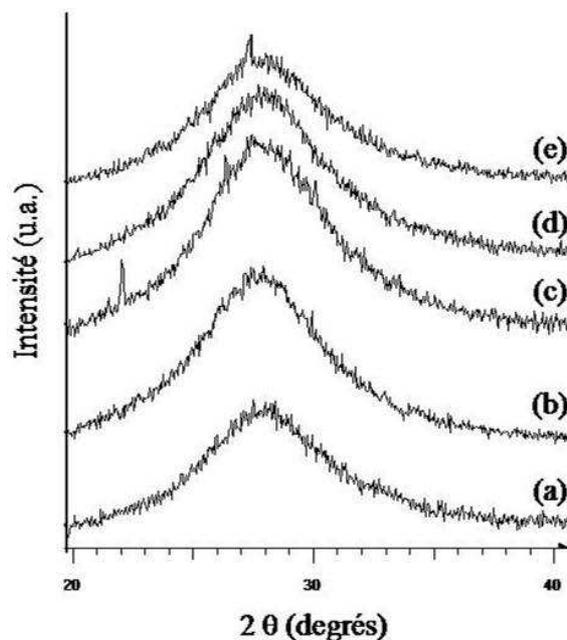


Figure 53. Diagrammes de diffraction de rayons X sur pastilles, selon différents traitements thermiques à deux paliers : (a) verre, (b) TT6, (c) TT7, (d) TT8, (e) TT10

En se référant aux diagrammes de diffraction des rayons X du verre à diverses températures (cf figure 47 du paragraphe 3.2 du chapitre III), la première phase qui cristallise au sein du verre de composition molaire 84,15% TeO<sub>2</sub> – 14,85% WO<sub>3</sub> – 2% SbO<sub>1,5</sub> est la phase TeO<sub>2</sub> γ dont les deux pics de diffraction principaux se situent aux angles  $2\theta = 27,5^\circ$  et  $2\theta = 29^\circ$ . Cette phase métastable se transforme progressivement avec la température croissante en la phase stable TeO<sub>2</sub> α dont les pics de diffraction caractéristiques se situent à 22°, 26°, 30° et 37°.

L'analyse des diagrammes des figures 52.a et b et 53, permet de dégager quatre types d'échantillons :

- Les échantillons TT1 (360°C pendant 160 heures) et TT10 (345°C pendant 24 heures puis 400°C pendant 1 heure), pour lesquels seule la phase TeO<sub>2</sub> γ apparaît. Dans la vitrocéramique TT1, on constate une cristallisation importante de cette phase alors que dans la vitrocéramique TT10, seule un début de cristallisation est observé.
- Les échantillons TT3 (380°C durant 10 heures) et TT7 (345°C durant 1 heure puis 355°C durant 360 heures), pour lesquels seule la phase TeO<sub>2</sub> α apparaît.
- L'échantillon TT2 (370°C pendant 72 heures) est le seul à présenter la présence simultanée de TeO<sub>2</sub> α et TeO<sub>2</sub> γ avec une majorité de TeO<sub>2</sub> α.
- Les échantillons TT6 (345°C durant 120 heures puis 355°C durant 120 heures) et TT8 (350°C durant 24 heures puis 380°C durant 5 heures), pour lesquels aucun pic de diffraction n'est observé, indiquant ainsi l'absence de cristallisation. Cependant, cette observation doit être relativisée, car il est possible que les pics de cristallisation, très larges, soient inclus dans la bande large de la matrice vitreuse.

Le diagramme (e) de la figure 52.b montre que la pastille TT5 ayant subi un traitement thermique à 400°C pendant 5 heures est totalement recristallisée. Elle comporte des particules provenant de trois phases cristallines : TeO<sub>2</sub> α, TeO<sub>2</sub> γ et WO<sub>3</sub> avec une majorité de particules

correspondant à la phase  $\text{TeO}_2 \alpha$ . Cette vitrocéramique est opaque car entièrement recristallisée et de couleur verdâtre due à la présence de  $\text{WO}_3$ .

Ces analyses par diffraction des rayons X concordent avec les observations par microscopie optique présentées dans le tableau 13, à l'exception de la vitrocéramique TT8 pour laquelle est décelée par microscopie optique la présence de nombreuses particules cristallisées, réparties de façon homogène en surface, alors qu'aucun pic de cristallisation n'est visible par diffraction des rayons X. Toutefois, les cristallites de cette vitrocéramique étant de plus petite taille que celles observées pour toutes les autres vitrocéramiques, il est vraisemblable que les pics de diffraction, très larges, caractéristiques de ces particules, soient inclus dans la bande large de la matrice vitreuse.

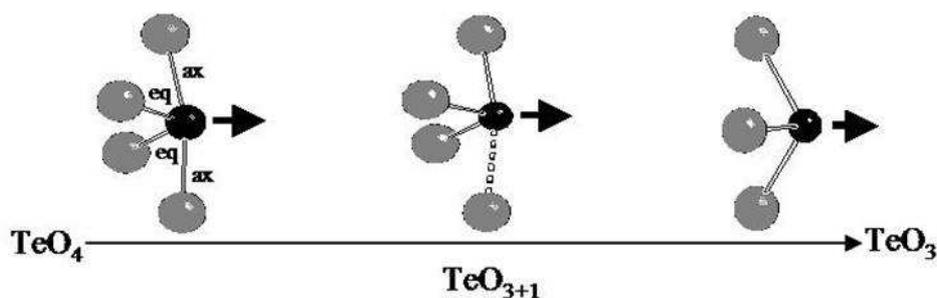
Ces résultats de l'analyse par diffraction de rayons X doivent être confirmés par l'analyse par diffusion Raman.

## 4 Diffusion Raman

L'analyse par diffusion Raman a été réalisée dans le but de compléter les résultats obtenus par diffraction des rayons X. Cette technique, qui donne des renseignements sur l'environnement local des atomes, devrait permettre d'identifier avec exactitude les différentes phases cristallines contenues dans les vitrocéramiques étudiées.

Les études antérieures par diffusion Raman sur les verres à base d'oxyde de tellure et plus particulièrement sur les verres du système  $\text{TeO}_2 - \text{WO}_3$  [118, 132, 139], visaient pour l'essentiel à cerner l'influence de l'ajout de l'oxyde modificateur  $\text{WO}_3$  sur l'ordre à courte distance. L'ensemble des auteurs s'accorde pour affirmer que ces verres sont constitués d'entités de type  $\text{TeO}_4$  et/ou  $\text{TeO}_{3+1}$  et/ou  $\text{TeO}_3$  dont la proportion varie en fonction de la quantité d'ajout (cf paragraphe 3.3 du chapitre I).

Globalement les ajouts modificateurs tels que  $\text{WO}_3$  entraînent une dépolymérisation du verre, c'est à dire une transformation progressive des entités  $\text{TeO}_4$  en  $\text{TeO}_3$  via un polyèdre intermédiaire  $\text{TeO}_{3+1}$  (figure 54), associée logiquement à une diminution du nombre de ponts (cf paragraphe 2.1.1 du chapitre III).

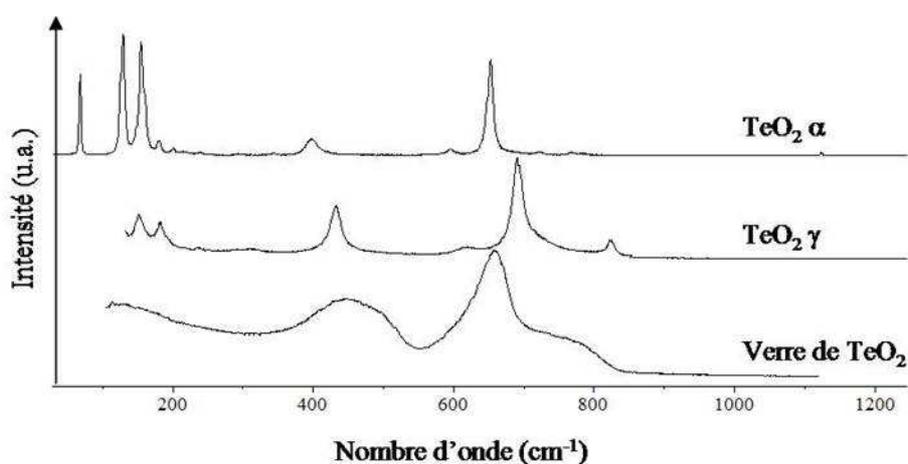


**Figure 54. Les différents polyèdres du tellure envisageables,  $\text{TeO}_4$  (bipyramide trigonale),  $\text{TeO}_{3+1}$  (disphénoïde déformé) et  $\text{TeO}_3$  (pyramide trigonale)**

#### 4.1 Les références cristallisées

Pour identifier les particules cristallisées au sein de la matrice vitreuse, il est nécessaire de comparer les spectres de diffusion Raman des diverses vitrocéramiques sélectionnées, avec ceux des différentes variétés de  $\text{TeO}_2$  (figure 55) ainsi qu'avec celui de la variété monoclinique  $\text{WO}_3 \gamma$  (figure 56).

L'analyse par diffraction des rayons X en fonction de la température de la composition étudiée 84,15%  $\text{TeO}_2$  – 14,85%  $\text{WO}_3$  – 2%  $\text{SbO}_{1,5}$  indique que seules les phases  $\text{TeO}_2 \alpha$  et  $\text{TeO}_2 \gamma$  sont susceptibles de cristalliser au sein de la matrice vitreuse. Aussi, par la suite, nous détaillerons uniquement les spectres de diffusion Raman de ces deux phases cristallines mais également celui du verre pur de  $\text{TeO}_2$  et de la phase  $\text{WO}_3 \gamma$ .



**Figure 55. Spectres de diffusion Raman d'un verre pur de  $\text{TeO}_2$  et des variétés  $\gamma$  et  $\alpha$  de  $\text{TeO}_2$**

La variété paratellurite  $\text{TeO}_2 \alpha$ , de symétrie quadratique, est constituée par un réseau tridimensionnel d'entités  $\text{TeO}_4$  reliées par leurs sommets. La maille élémentaire se réduit en fait à quatre « quasi molécules »  $\text{TeO}_2$  constituées du tellure et des deux atomes d'oxygène en position équatoriale ( $\text{Te-O} = 1,88 \text{ \AA}$ ), et reliées entre elles par les liaisons dites longues ( $\text{Te-O} = 2,12 \text{ \AA}$ ), formant des ponts asymétriques  $\text{Te} - \text{O}_{\text{éq}} - \text{Te}$  (cf paragraphe 3.3.1 du chapitre I).

Le spectre de diffusion Raman de la phase  $\text{TeO}_2 \alpha$  (figure 55) présente cinq bandes [64, 149, 150]. Le domaine au dessus de  $580 \text{ cm}^{-1}$ , dominé par une bande intense vers  $650 \text{ cm}^{-1}$  correspond aux vibrations incluant les liaisons  $\text{Te} - \text{O}_{\text{éq}}$  et  $\text{Te} - \text{O}_{\text{ax}}$  des ponts  $\text{Te} - \text{O} - \text{Te}$  et des entités  $\text{TeO}_4$ . En dessous de  $500 \text{ cm}^{-1}$ , la bande intense à  $393 \text{ cm}^{-1}$  est attribuée au mouvement symétrique des ponts  $\text{Te} - \text{O}_{\text{ax}} - \text{Te}$  alors que les bandes de plus faible intensité résultent des déformations  $\text{O} - \text{Te} - \text{O}$  de la molécule  $\text{TeO}_2$  et des vibrations symétriques des ponts.

Le spectre de diffusion Raman de la phase  $\text{TeO}_2 \gamma$  (figure 55) révèle, pour des fréquences supérieures à  $200 \text{ cm}^{-1}$ , quatre raies bien visibles et proches respectivement de  $425, 610, 684$  et  $818 \text{ cm}^{-1}$  et deux raies à peine décelables vers  $645$  et  $750 \text{ cm}^{-1}$  [61].

Rappelons que dans  $\text{TeO}_2 \gamma$ , pour laquelle les entités sont de type  $\text{TeO}_{3+1}$  (cf paragraphe 3.3.2 du chapitre I), il existe deux types de ponts  $\text{Te} - \text{O} - \text{Te}$ , respectivement

moins symétriques (noté a) et plus symétriques (noté s) que ceux rencontrés dans la variété  $\text{TeO}_2 \alpha$ . Dans le pont asymétrique (a), la distance la plus courte  $\text{Te} - \text{O}_{\text{eq}}$  (1,86 Å), voisine de la liaison  $\text{Te}-\text{O}$  dans la molécule  $\text{TeO}_2$ , est associée à la distance  $\text{Te} - \text{O}_{\text{ax}}$  la plus longue (2,20 Å). Au contraire le pont symétrique (s) correspond à deux liaisons voisines (1,94 et 2,02 Å). Il est le plus court actuellement rencontré dans les réseaux cristallisés de  $\text{TeO}_2$  ou des tellurites [64, 66, 151, 152].

Contrairement au spectre Raman de  $\text{TeO}_2 \alpha$  qui manifeste un caractère quasi moléculaire [59], il est probable que les propriétés vibrationnelles de  $\text{TeO}_2 \gamma$  traduisent l'existence de liaisons intermoléculaires (polymérisation) dans les chaînes  $---\text{Te}(1)-\text{O}(2)-\text{Te}(2)-\text{O}(2)---$  (cf figure 16 du paragraphe 3.3.2 du chapitre I).

Les six raies observées au dessus de  $400 \text{ cm}^{-1}$  (425, 610, 645, 684, 750, et  $818 \text{ cm}^{-1}$ ) peuvent être attribuées :

- pour les raies proches de  $425 \text{ cm}^{-1}$  et  $610 \text{ cm}^{-1}$ , respectivement au mode de vibration d'élongation symétrique et antisymétrique des ponts symétriques (s),
- pour la raie voisine de  $684 \text{ cm}^{-1}$ , à la vibration symétrique de la quasi molécule  $\text{TeO}_2$ . Cette raie correspond en fait au mode d'élongation en phase des liaisons covalentes  $\text{Te} - \text{O}_{\text{eq}}$  (1,86 Å). Cette raie observée dans le même domaine de haute fréquence sur les spectres des variétés  $\alpha$  et  $\beta$  de  $\text{TeO}_2$  indique que c'est essentiellement la vibration de la liaison  $\text{Te} - \text{O}_{\text{eq}}$  des ponts  $\text{Te} - \text{O}_{\text{eq}} - \text{O}_{\text{ax}} - \text{Te}$ , qui prédomine. Le pont asymétrique (a) doit être considéré comme l'association d'une liaison forte covalente  $\text{Te} - \text{O}_{\text{eq}}$  (1,86 Å) et d'une liaison plus faible  $\text{Te} - \text{O}_{\text{ax}}$  (2,20 Å) responsable de l'interconnexion des chaînes hélicoïdales (cf figure 15 du paragraphe 3.3.2 du chapitre I),
- pour les raies d'intensité plus faible situées au-delà de  $700 \text{ cm}^{-1}$ , au mouvement d'élongation antisymétrique des ponts  $\text{Te} - \text{O} - \text{Te}$  de type (s) et/ou (a) et de la quasi molécule  $\text{TeO}_2$ .

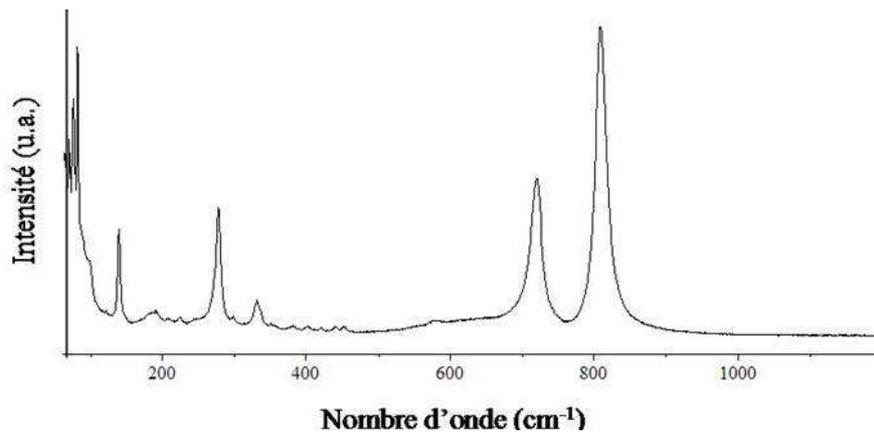
Le spectre de diffusion Raman d'un verre, de manière générale, présente des bandes plus larges que celles des spectres des composés cristallisés correspondants. Celui du verre

pur de  $\text{TeO}_2$  (figure 55) montre une bande très large entre  $350$  et  $500 \text{ cm}^{-1}$  et une bande moins large mais plus intense vers  $650 \text{ cm}^{-1}$  avec un épaulement vers  $700 - 800 \text{ cm}^{-1}$  [61].

La bande intense vers  $650 \text{ cm}^{-1}$  qui domine dans le spectre du verre est due à la vibration symétrique synchrone de la liaison covalente  $\text{Te} - \text{O}_{\text{eq}}$  de l'unité  $\text{TeO}_4$  (pseudo molécule  $\text{TeO}_2$ ). La vibration antisymétrique de cette liaison correspond à l'épaulement situé dans l'intervalle de fréquence  $700 - 800 \text{ cm}^{-1}$ . La bande large dans le domaine  $350 - 500 \text{ cm}^{-1}$  peut être associée d'une part aux vibrations symétriques des ponts simples  $\text{Te} - \text{O} - \text{Te}$  et en particulier aux ponts symétriques (identifiés dans  $\text{TeO}_2 \gamma$ ) et d'autre part, pour la partie de la bande correspondant aux fréquences plus élevées, aux vibrations des ponts doubles (identifiés dans  $\text{TeO}_2 \beta$ ).

Le modèle structural le plus réaliste et applicable au verre de  $\text{TeO}_2$  correspond donc à un réseau continu désordonné d'unités  $\text{TeO}_4$  liées non seulement par sommets (ponts simples) mais également par arêtes (ponts doubles). Nous pouvons toutefois remarquer que l'intensité de la bande large centrée vers  $430 \text{ cm}^{-1}$  dans le spectre de diffusion Raman du verre est beaucoup plus intense que les bandes respectivement observées à  $400 \text{ cm}^{-1}$  et  $440 \text{ cm}^{-1}$  dans les spectres de diffusion Raman des variétés  $\alpha$  et  $\beta$  cristallisées. D'après les résultats obtenus par O. Noguera [149, 150], cette bande résulte essentiellement de la contribution de ponts symétriques identiques à ceux présents dans la variété  $\gamma$  de  $\text{TeO}_2$ , et que ces derniers constituent donc un des maillons dominants de ce réseau désordonné continu.

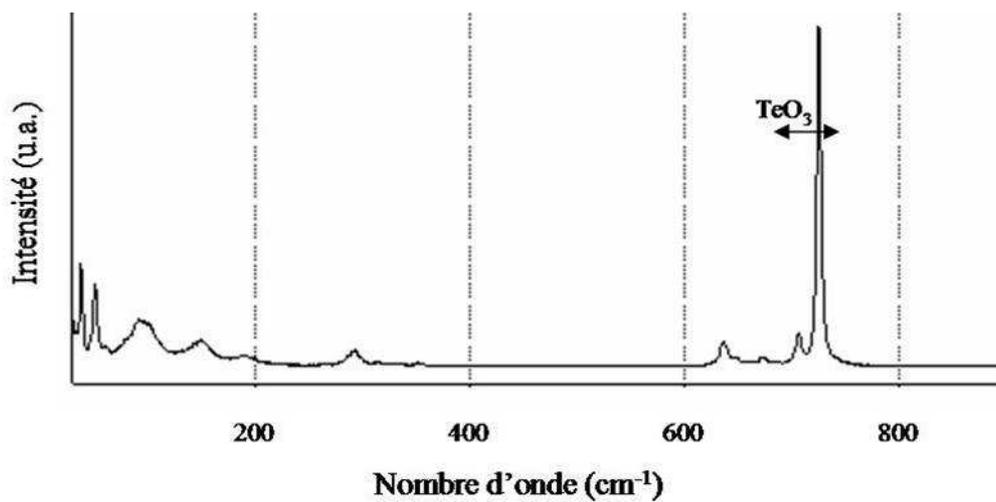
Le spectre de diffusion Raman de la phase cristallisée  $\text{WO}_3 \gamma$  présente quatre bandes majeures à  $810$ ,  $720$ ,  $330$  et  $280 \text{ cm}^{-1}$  (figure 56). Cette phase est caractérisée par une structure dans laquelle tous les octaèdres  $\text{WO}_6$  sont reliés entre eux par l'intermédiaire de liaisons pontantes dans les trois directions de l'espace et ne possède de ce fait aucune liaison  $\text{W} - \text{O}$  terminale. Les bandes situées aux plus fautes fréquences ( $810$  et  $720 \text{ cm}^{-1}$ ) sont attribuées aux vibrations d'élongation des liaisons pontantes  $\text{W} - \text{O} - \text{W}$ , celles situées à  $330$  et  $280 \text{ cm}^{-1}$  sont assignées aux modes de déformation des entités  $\text{WO}_6$  [132].



**Figure 56. Spectre de diffusion Raman de la variété  $\text{WO}_3 \gamma$**

Avant de présenter les résultats de l'analyse par diffusion Raman du verre originel et des vitrocéramiques à l'étude, il est important d'avoir la signature des entités  $\text{TeO}_3$  sur les spectres de diffusion Raman. En effet, il est primordial de rappeler que l'addition d'un ajout d'oxyde modificateur (ici,  $\text{WO}_3$  et  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ) à  $\text{TeO}_2$  entraîne une dépolymérisation du verre avec une transformation progressive des entités  $\text{TeO}_4$  en  $\text{TeO}_3$ , via des entités  $\text{TeO}_{3+1}$  (figure 54).

La bande caractéristique de l'entité  $\text{TeO}_3$  est obtenue sur le spectre de diffusion Raman de la phase cristallisée  $\text{Tl}_2\text{TeO}_3$  [153] (figure 57) au sein de laquelle tous les atomes de tellure forment des entités  $\text{TeO}_3$  isolées.



**Figure 57. Spectres de diffusion Raman de la phase  $\text{Tl}_2\text{TeO}_3$**

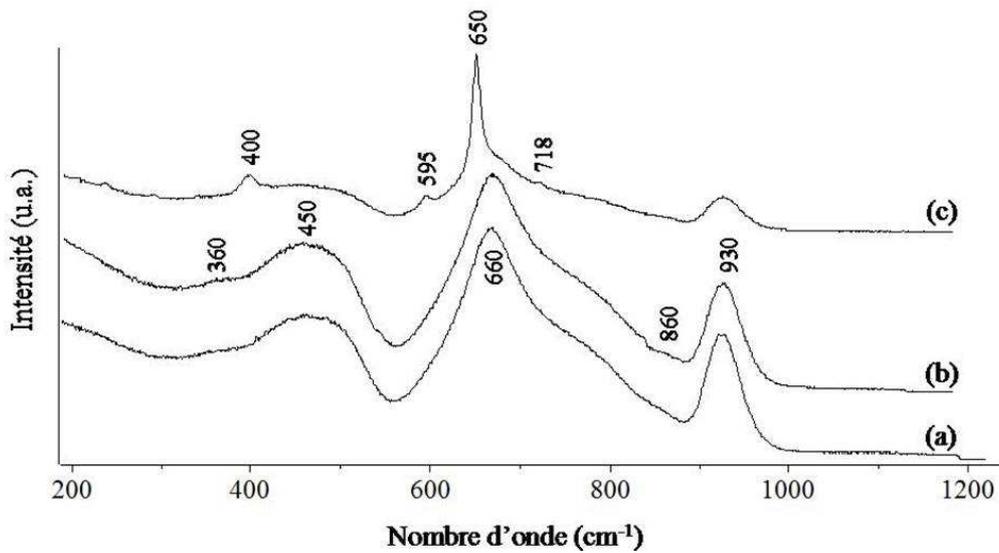
Le spectre de diffusion Raman de la phase cristallisée  $\text{Tl}_2\text{TeO}_3$  est caractérisé par deux domaines distincts, l'un vers  $280 - 350 \text{ cm}^{-1}$  associé aux vibrations de déformation des liaisons O – Te – O des entités  $\text{TeO}_3$  et l'autre vers  $600 - 725 \text{ cm}^{-1}$  associé aux vibrations d'élongation des liaisons Te – O des entités  $\text{TeO}_3$ . La bande intense vers  $725 \text{ cm}^{-1}$  correspond aux vibrations totalement symétriques. L'absence de bande dans la région  $400 - 500 \text{ cm}^{-1}$  caractérise l'ion  $\text{TeO}_3^{2-}$  isolé ici.

## 4.2 Les vitrocéramiques

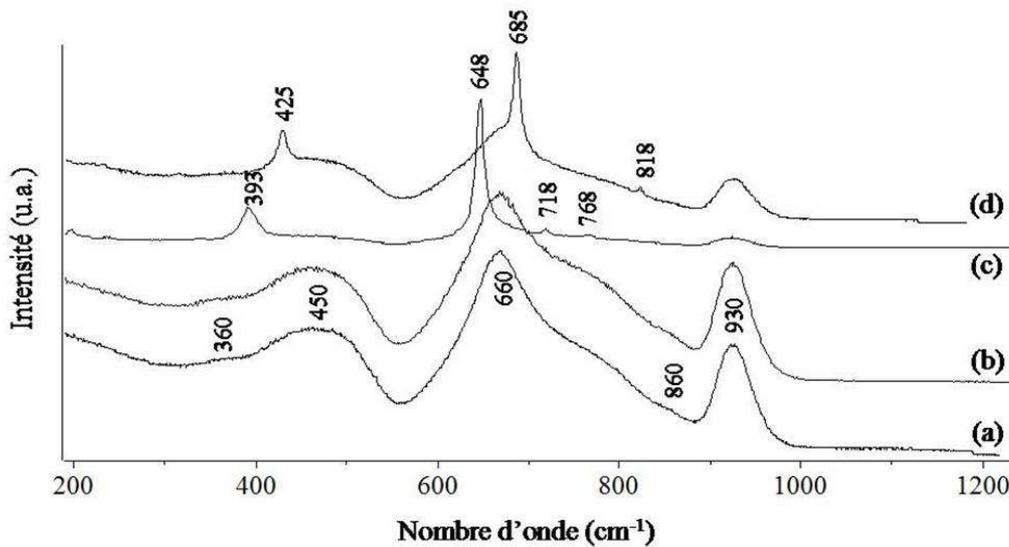
Les spectres de diffusion Raman de la matrice vitreuse des échantillons recristallisés, sont semblables quelque soit le traitement thermique appliqué (spectre (b) des figures 58 et 59). Ils sont par ailleurs quasiment identiques au spectre du verre originel (spectre (a)), à savoir qu'ils présentent une bande large autour de  $450 \text{ cm}^{-1}$  assignée aux vibrations des liaisons pontantes Te – O – Te et Te – O – W formant le réseau et une bande majeure de forte intensité vers  $660 \text{ cm}^{-1}$  attribuée aux vibrations d'élongation des entités  $\text{TeO}_4$ . L'épaulement autour de  $750 \text{ cm}^{-1}$ , plus marqué que pour le verre pur de  $\text{TeO}_2$ , est caractéristique des modes asymétriques d'élongation relatifs à une redistribution des intensités Raman due au réarrangement spatial des entités  $\text{TeO}_4$ .

L'ajout de  $\text{WO}_3$  entraîne l'apparition de trois nouvelles bandes vers 360, 860 et à  $930 \text{ cm}^{-1}$  [119]. La bande de faible intensité vers  $360 \text{ cm}^{-1}$  peut être attribuée aux vibrations de déformation d'entités  $\text{WO}_6$  reliés par leurs sommets [132, 154] et l'épaulement, peu visible, vers  $860 \text{ cm}^{-1}$  aux liaisons pontantes W – O – W d'entités  $\text{WO}_6$  ou  $\text{WO}_4$  [154, 155]. Enfin, la bande intense, parfaitement définie à  $930 \text{ cm}^{-1}$ , semble être associée aux vibrations d'élongation W = O des polyèdres de tungstène [139, 154, 155].

Il apparaît clairement que la structure de la matrice vitreuse des vitrocéramiques est identique à celle du verre originel. L'absence de la bande à  $725 \text{ cm}^{-1}$  exclut la présence d'entités  $\text{TeO}_3$  au sein de ces échantillons.



**Figure 58. Spectres de diffusion Raman : (a) du verre original de composition 84,15%  $\text{TeO}_2$  – 14,85%  $\text{WO}_3$  – 2%  $\text{SbO}_{1,5}$ , (b)-(c) de la vitrocéramique TT3 selon une focalisation : (b) dans la matrice vitreuse, (c) sur les cristallites de surface ( $\text{TeO}_2 \alpha$ ) (les spectres (b) et (c) sont également obtenus pour le verre recristallisé TT7)**



**Figure 59. Spectres de diffusion Raman : (a) du verre original de composition 84,15%  $\text{TeO}_2$  – 14,85%  $\text{WO}_3$  – 2%  $\text{SbO}_{1,5}$ , (b)-(c)-(d) de la vitrocéramique TT8 selon une focalisation : (b) dans la matrice vitreuse, (c)-(d) sur les cristallites de surface (respectivement  $\text{TeO}_2 \alpha$  et  $\text{TeO}_2 \gamma$ ) (les spectres (b)-(c)-(d) sont également obtenus pour la vitrocéramique TT2) (seuls les spectres (b) et (d) sont obtenus pour la vitrocéramiques TT1)**

Les spectres de diffusion Raman des cristallites à la surface des verres, présentent de fortes analogies avec ceux des phases  $\text{TeO}_2 \alpha$  ou  $\text{TeO}_2 \gamma$ , selon la particule cristallisée analysée et le traitement thermique appliqué.

Pour les vitrocéramiques TT3 (380°C durant 10 heures) et TT7 (345°C durant 1 heure puis 355°C durant 360 heures), le spectre obtenu après focalisation sur l'ensemble des cristallites est celui de la phase  $\text{TeO}_2 \alpha$  (spectre (c) de la figure 58). La présence dans ce spectre de bandes relativement intenses et étroites correspondantes à  $\text{TeO}_2 \alpha$ , permet de penser que les particules contenues dans les vitrocéramiques TT3 et TT7 sont totalement cristallisées.

L'analyse des spectres des vitrocéramiques TT2 (370°C pendant 72 heures) et TT8 (350°C pendant 24 heures puis 380°C pendant 5 heures), indique la présence en quantité différente de cristallites de type  $\text{TeO}_2 \alpha$  et de type  $\text{TeO}_2 \gamma$ . On constate également une différence importante dans l'aspect des spectres : le spectre des cristallites de type  $\text{TeO}_2 \alpha$  (spectre (c) de la figure 59) est caractéristique d'une phase bien cristallisée, alors que celui des cristallites de type  $\text{TeO}_2 \gamma$  (spectre (d) de la figure 59) avec une superposition de bandes bien définies et de bandes larges, correspond à une phase partiellement cristallisée au sein d'une matrice vitreuse.

Pour la vitrocéramique TT1 (360°C durant 160 heures), le spectre obtenu après focalisation sur l'ensemble des cristallites est celui de la phase  $\text{TeO}_2 \gamma$  (spectre (d) de la figure 59).

Pour les vitrocéramiques TT6 (345°C durant 120 heures puis 355°C durant 120 heures) et TT10 (345°C pendant 24 heures puis 400°C pendant 1 heure), aucune focalisation sur les cristallites n'a pu être effectuée ; ceci étant dû soit à l'absence de cristallites (TT6), soit à leur taille trop petite (TT10).

### 4.3 Discussion

Les spectres de diffusion Raman de la matrice vitreuse au sein des vitrocéramiques, quelque soit le traitement thermique appliqué, sont similaires à celui du verre non traité. La présence de cristallites n'engendre donc pas de modification structurale du verre étudié.

Il faut par ailleurs émettre des réserves quant à l'interprétation des spectres de diffusion Raman obtenus pour les particules cristallisées en surface des échantillons. Il est effectivement possible que la focalisation, de 1  $\mu\text{m}$  de diamètre, à la surface des vitrocéramiques, englobe une partie de la particule cristallisée et une partie de la matrice vitreuse qui l'entoure. C'est pourquoi les bandes du spectre enregistré seraient plus ou moins bien définies. L'aspect du spectre ne dépendrait pas alors de l'avancement de cristallisation de la particule mais proviendrait plutôt de la nature de la surface focalisée.

Il est également impossible par une simple analyse par diffusion Raman, d'affirmer l'absence de cristallites de type  $\text{TeO}_2 \gamma$  ou de type  $\text{TeO}_2 \alpha$  au sein de ces vitrocéramiques ou de connaître la phase majoritaire, d'autant plus que la focalisation en surface des échantillons est ponctuelle et donc hasardeuse. Il faudrait pour cela, procéder à une analyse par cartographie sur l'ensemble de la surface des échantillons.

## 5 Spectroscopie d'absorption des rayons X (XANES)

La spectroscopie d'absorption des rayons X donne des renseignements sur l'environnement local des atomes. Dans le cas de matériaux amorphes, voire semi amorphes, l'absorption des rayons X s'avère une technique privilégiée pour la caractérisation de leur structure.

La spectroscopie XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) est la seule technique d'absorption des rayons X évoquée dans cette étude.

Nous allons présenter dans cette partie les résultats structuraux concernant l'environnement local des éléments tellure et tungstène présents dans les vitrocéramiques et le verre originel de composition molaire particulière 84,15%  $\text{TeO}_2$  – 14,85%  $\text{WO}_3$  – 2%  $\text{SbO}_{1,5}$ . L'analyse XANES est réalisée sur trois échantillons ayant subi les traitements thermiques suivants :

- Echantillon TTa, recuit à 370°C pendant 1 heure
- Echantillon TTb, recuit à 370°C pendant 5 heures
- Echantillon TTc, recuit à 370°C pendant 10 heures

Les vitrocéramiques TTa, TTb et TTc, sont intactes et transparentes après les traitements thermiques. L'analyse par diffraction des rayons X ne décèle aucune cristallisation au sein de l'échantillon TTa alors qu'elle révèle la présence de cristallites de la phase  $\text{TeO}_2 \gamma$  au sein des échantillons TTb et TTc.

L'étude par spectroscopie d'absorption des rayons X consiste en l'étude XANES au seuil  $L_{III}$  (4341 eV) du tellure pour l'environnement de l'atome de tellure, ainsi qu'aux seuils  $L_I$  (12100 eV) et  $L_{III}$  (10207 eV) du tungstène pour l'environnement de l'atome de tungstène.

L'évolution des modifications observées au niveau des seuils (XANES) des atomes de tellure et de tungstène entre le verre non traité et les trois vitrocéramiques TTa, TTb et TTc, en fonction du traitement thermique appliqué, sera discutée.

Cette étude par XANES s'appuie sur les caractéristiques structurales des phases cristallisées de référence suivantes :  $\text{TeO}_2 \alpha$  ;  $\text{Te}_2\text{TeO}_3$ ,  $\text{WO}_3 \gamma$ ,  $\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7$ ,  $\text{PbWO}_4$  et  $\text{BaWO}_4$ .

Le principe d'analyse, l'appareillage ainsi que la mise en forme des échantillons sont décrits dans le paragraphe 3.6 du chapitre II.

## 5.1 Etude XANES au seuil $L_{III}$ de l'atome de tellure (4341 eV)

L'environnement atomique local de l'atome de tellure au sein des vitrocéramiques sera caractérisé en comparant leurs spectres avec ceux des phases cristallisées de référence de structure connue.

### 5.1.1 Conditions d'enregistrement

Le seuil  $L_{III}$  de l'atome de tellure se situant à 4341 eV, les spectres XANES sont enregistrés à température ambiante de 4270 à 4490 eV suivant les conditions consignées dans le tableau 14. Les chambres d'ionisation sont remplies d'un mélange He – Ne et le monochromateur est constitué de deux monocristaux de Si (111).

Domaine d'énergie (eV)	Pas (eV)	Temps d'acquisition (s)
4270 – 4335	2	1
4335 – 4390	0,2	3
4390 – 4490	1	2

**Tableau 14. Conditions d'acquisition des données XANES au seuil  $L_{III}$  de l'atome de Te**

### 5.1.2 Traitement des données

Les spectres XANES des vitrocéramiques, du verre originel, du verre pur de  $TeO_2$  ainsi que des deux composés de référence sont traités dans les mêmes conditions, à savoir extraction du fond continu (le préseuil a été modélisé par extraction linéaire) puis normalisation à 80 eV au-delà du seuil d'absorption.

Une meilleure visualisation de l'évolution de l'intensité du pré-pic est obtenue en effectuant une normalisation au creux du pré-pic, soit à 4349,89 eV.

### 5.1.3 Les phases de références

Afin de déterminer la nature des groupements oxygénés du tellure ( $\text{TeO}_n$  avec  $n = 4, 3+1$  ou  $3$ ) présents dans les vitrocéramiques, nous avons choisi les phases cristallines  $\text{TeO}_2 \alpha$  et  $\text{Tl}_2\text{TeO}_3$  comme matériaux de référence ; leur description structurale est reportée respectivement dans le paragraphe 3.3.1 et 3.3.3 du chapitre I ainsi que dans le paragraphe 4.1 de ce chapitre. Brièvement, nous pouvons rappeler que la phase  $\text{TeO}_2 \alpha$  est constituée d'un réseau tridimensionnel d'entités de type  $\text{TeO}_4$  liées par sommet, pour lesquelles il existe deux liaisons équatoriales  $\text{Te} - \text{O} = 1,88 \text{ \AA}$  et deux liaisons axiales  $\text{Te} - \text{O} = 2,12 \text{ \AA}$ . La phase  $\text{Tl}_2\text{TeO}_3$  comporte uniquement des entités de type  $\text{TeO}_3$  quasi régulières et isolées ( $\text{Te} - \text{O} = 1,87 ; 1,87 ; 1,88 \text{ \AA}$ ).

### 5.1.4 Résultats et discussion

Nous constatons que l'ensemble des spectres possède un pré-pic noté P1 sur les figures 60 et 61. D'après A. Berthereau [135], des calculs ab initio ont permis d'attribuer l'existence de ce pré-pic P1 à la transition du photoélectron  $2p_{3/2}$  vers la troisième orbitale moléculaire inoccupée  $4a_1$  qui, contenant une fraction de l'orbitale  $5s$  du tellure, permet de satisfaire à la règle de sélection des transitions dipolaires électriques ( $\Delta l = +/- 1$ ). Ce pic apparaît comme un simple épaulement pour  $\text{TeO}_2 \alpha$  alors qu'il est extrêmement bien défini pour  $\text{Tl}_2\text{TeO}_3$ . Ceci met en évidence que l'intensité du pré-pic P1 dépend du nombre de coordination des atomes de tellure : elle est faible pour des entités  $\text{TeO}_4$  (présents dans la phase  $\text{TeO}_2 \alpha$ ) et forte pour des groupements  $\text{TeO}_3$  (présents dans la phase  $\text{Tl}_2\text{TeO}_3$ ).

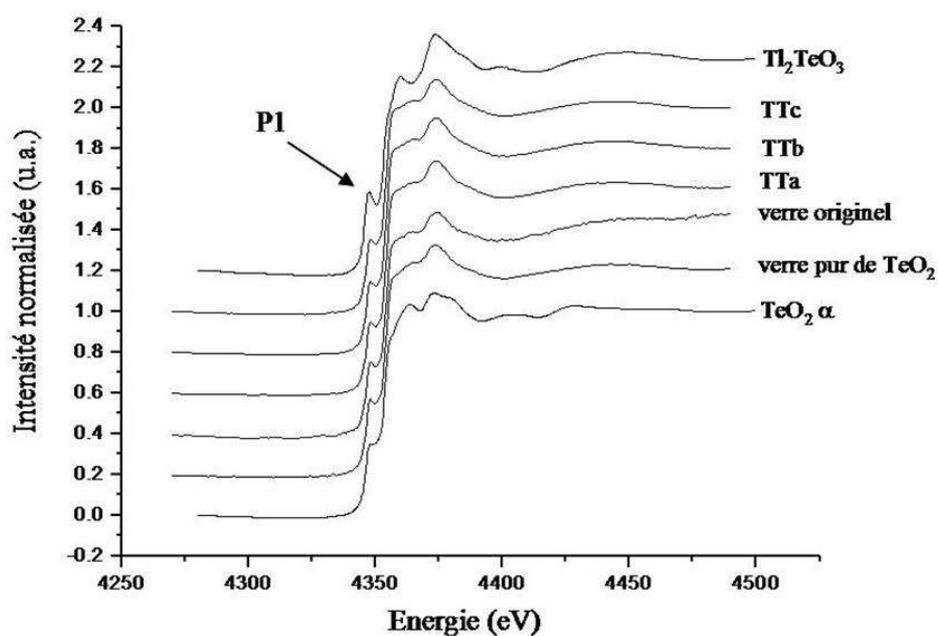


Figure 60. Spectres XANES au seuil  $L_{III}$  de l'atome de Te des verres, vitrocéramiques et références cristallisées  $TeO_2 \alpha$  et  $Tl_2TeO_3$ , normalisés à 80 eV après le seuil

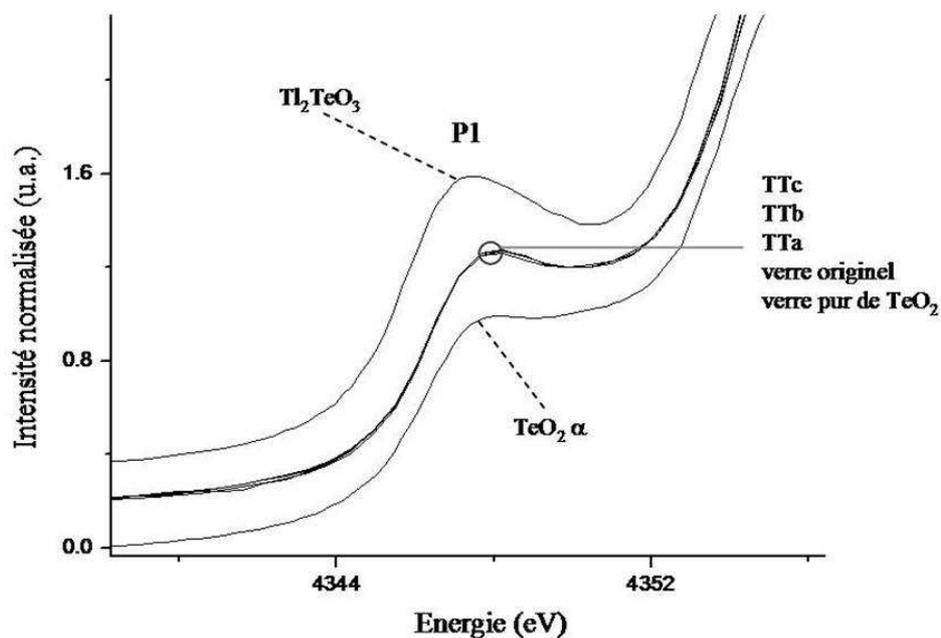


Figure 61. Spectres XANES au seuil  $L_{III}$  de l'atome de Te des verres, vitrocéramiques et références cristallisées  $TeO_2 \alpha$  et  $Tl_2TeO_3$ , normalisés au creux du pré-pic (4349,89 eV)

Les spectres XANES des vitrocéramiques TTa, TTb et TTc, présentant la même allure quelque soit le traitement thermique appliqué, sont similaires à celui du verre de base non recuit mais également à celui du verre pur de  $\text{TeO}_2$  (figure 60). L'ensemble de ces spectres, ne montrant aucune évolution de l'intensité du pré-pic (figure 61), est plus proche du spectre de la phase  $\text{TeO}_2 \alpha$  que celui de la phase  $\text{Tl}_2\text{TeO}_3$ .

Le pré-pic des spectres des verres apparaît néanmoins plus marqué que celui du spectre de  $\text{TeO}_2 \alpha$ , pouvant refléter une distorsion des entités  $\text{TeO}_4$  qui constituent le réseau vitreux [118].

En conclusion, le verre de composition molaire particulière 84,15%  $\text{TeO}_2$  – 14,85%  $\text{WO}_3$  – 2%  $\text{SbO}_{1,5}$  est constitué uniquement d'entités  $\text{TeO}_4$  plus ou moins distordues comme dans le verre pur de  $\text{TeO}_2$ . De plus, une recristallisation de ce verre n'entraîne pas de dépolymérisation, c'est à dire une transformation progressive des entités  $\text{TeO}_4$  en entités  $\text{TeO}_3$ . Les résultats de XANES au seuil  $L_{\text{III}}$  de l'atome de tellure, en accord avec ceux de diffusion Raman, confirment qu'aucune modification structurale n'est observée après recristallisation du verre 84,15%  $\text{TeO}_2$  – 14,85%  $\text{WO}_3$  – 2%  $\text{SbO}_{1,5}$ .

## 5.2 Etude de l'environnement de l'atome de tungstène

L'étude de l'environnement de l'atome de tungstène se décompose en deux étapes, l'une au seuil  $L_{\text{I}}$  (12100 eV) et l'autre au seuil  $L_{\text{III}}$  (10207 eV) de l'atome de tungstène. Pour caractériser l'environnement atomique local de l'atome de tungstène au sein des vitrocéramiques sélectionnées pour cette étude, leurs spectres sont comparés avec ceux des phases cristallisées de référence de structure connue.

### 5.2.1 Conditions d'enregistrement

Tous les spectres ont été enregistrés en mode transmission de 10125 à 10355 eV pour le seuil  $L_{\text{III}}$  de l'atome de tungstène et de 12020 à 12245 eV pour le seuil  $L_{\text{I}}$  de l'atome de tungstène. Les chambres d'ionisation sont remplies d'air et le monochromateur est composé

de deux monocristaux de Si (311). Les conditions d'enregistrement sont répertoriées dans les tableaux 15 et 16.

Domaine d'énergie (eV)	Pas (eV)	Temps d'acquisition (s)
10125 – 10195	2	1
10195 – 10255	0,3	3
10255 – 10355	1	2

**Tableau 15. Conditions d'enregistrement des données XANES au seuil  $L_{III}$  de l'atome de W (10207 eV)**

Domaine d'énergie (eV)	Pas (eV)	Temps d'acquisition (s)
12020 – 12095	2	1
12095 – 12145	0,5	3
12145 – 12245	1	2

**Tableau 16. Conditions d'enregistrement des données XANES au seuil  $L_I$  de l'atome de W (12100 eV)**

### 5.2.2 Traitements des données

Les spectres XANES des vitrocéramiques, du verre originel ainsi que des quatre composés de référence sont traités dans les mêmes conditions, à savoir extraction du fond continu (le préseuil a été modélisé par extraction linéaire) puis normalisation à 80 eV au-delà du seuil d'absorption.

Pour le seuil  $L_I$  de l'atome de W, une meilleure visualisation de l'évolution de l'intensité du pré-pic est obtenue en effectuant une normalisation au creux du pré-pic, soit à 12112,3 eV.

Pour une raison de clarté, les spectres des phases de références, au nombre de quatre, et ceux des verres et vitrocéramiques étudiés, au nombre de quatre également, sont visualisés sur des figures différentes.

### 5.2.3 Les phases de références

Les phases cristallisées de référence contenant du tungstène au degré d'oxydation +VI sont rassemblées dans le tableau 17 [119].

Phase cristallisée	Entités	Distances W – O (Å)	Références
$\beta$ -PbWO <sub>4</sub>	WO <sub>4</sub>	4 x 1,795	[156]
BaWO <sub>4</sub>	WO <sub>4</sub>	4 x 1,781	[157]
$\gamma$ -WO <sub>3</sub>	WO <sub>6</sub> W(1)	1,72 ; 1,79 ; 1,89 ; 1,91 ; 2,13 ; 2,16	[158]
	W(2)	1,75 ; 2 x 1,85 ; 1,92 ; 2,01 ; 2,15	
Li <sub>2</sub> W <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	WO <sub>6</sub> W(1)	1,75 ; 1,76 ; 1,82 ; 2,01 ; 2,17 ; 2,30	[159]
	W(2)	1,74 ; 1,78 ; 1,89 ; 1,92 ; 2,09 ; 2,23	

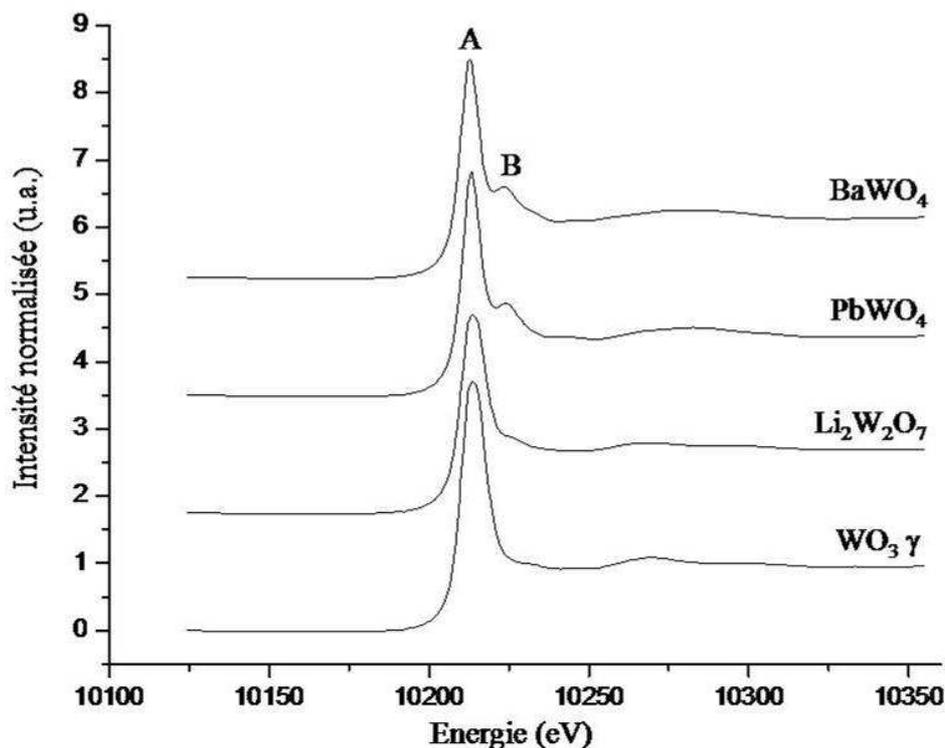
**Tableau 17. Références cristallisées à base d'oxyde de tungstène**

Les phases PbWO<sub>4</sub> (stolzite, forme  $\beta$ ) et BaWO<sub>4</sub> cristallisent dans le système quadratique avec le groupe d'espace I4<sub>1</sub>/a et présentent une structure de type sheelite avec des polyèdres tétraédriques WO<sub>4</sub> réguliers.

La phase WO<sub>3</sub>  $\gamma$  cristallise dans le système monoclinique avec le groupe d'espace P2<sub>1</sub>/a. Sa structure est composée d'enchaînements de deux types d'octaèdres distordus quasi similaires. Les liaisons W – O forment dans toutes les directions des chaînes infinies en zigzag dans lesquelles les distances W – O sont alternativement courtes et longues dans les directions y et z alors qu'elles sont égales dans la direction x.

Enfin, la phase  $\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7$  cristallise dans le système triclinique avec le groupe d'espace P-1. Sa structure est constituée de tétraèdres  $\text{LiO}_4$  et d'octaèdres  $\text{WO}_6$  très distordus qui, en partageant leurs arêtes, forment des chaînes anioniques  $(\text{W}_2\text{O}_7)^{2-}$  parallèles à l'axe c. Les tétraèdres  $\text{LiO}_4$  assurent latéralement la connexion des chaînes en partageant leurs sommets avec les octaèdres  $\text{WO}_6$ .

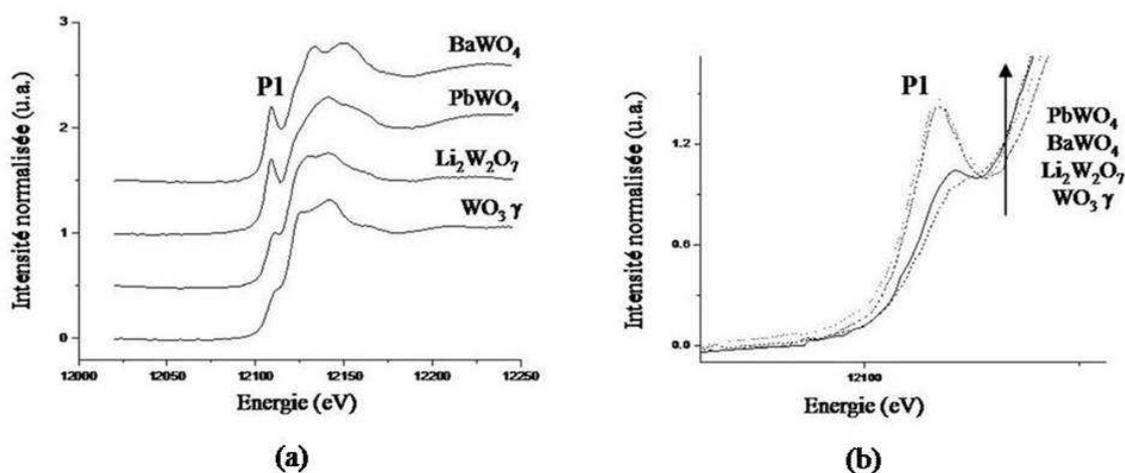
La figure 62 montre les spectres XANES au seuil  $L_{\text{III}}$  de l'atome de tungstène des phases cristallisées de référence :  $\text{BaWO}_4$ ,  $\text{PbWO}_4$ ,  $\text{WO}_3 \gamma$  et  $\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7$ . Nous pouvons remarquer sur ces spectres XANES que la position en énergie du point d'inflexion (vers 10213 eV) est identique pour ces quatre phases, ce qui est caractéristique du degré d'oxydation +VI du tungstène [160]. Les spectres diffèrent alors par l'amplitude et la largeur de la raie au niveau du point d'inflexion, notée A, et par la présence ou non d'un pic après le seuil, noté B.



**Figure 62. Spectres XANES au seuil  $L_{\text{III}}$  de l'atome de W des références cristallisées  $\text{BaWO}_4$ ,  $\text{PbWO}_4$ ,  $\text{WO}_3 \gamma$  et  $\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7$ , normalisés à 80 eV au-delà du seuil d'absorption (10287 eV)**

La raie notée A provient de la transition dipolaire permise  $2p_{3/2}(W) \rightarrow 5d(W) + 2p(O)$  [161, 162]. La variation de son amplitude est le reflet de la densité locale des états d et donc du nombre d'états 5d inoccupés. L'allure de cette raie dépend donc directement de l'environnement local de l'atome de tungstène : elle est plus intense pour  $WO_3 \gamma$  que pour  $Li_2W_2O_7$ . Ces deux phases sont composées de groupements  $WO_6$  distordus, la distorsion étant plus importante dans le cas de  $Li_2W_2O_7$ . Cette diminution d'intensité de la raie A reflète alors un accroissement de la distorsion des unités  $WO_6$  constitutives [163]. Les phases  $BaWO_4$  et  $PbWO_4$  présentent, quant à elles, une raie A plus fine et moins intense ainsi qu'un petit pic bien marqué, noté B, situé juste après le seuil et caractéristique des entités  $WO_4$  présentes dans ces phases [163].

Les spectres XANES enregistrés au seuil  $L_1$  de l'atome de tungstène de ces mêmes phases cristallisées de référence sont reportés à la figure 63.a. Ils présentent tous un pré-pic, noté P1, dont l'intensité dépend de la symétrie du site de l'ion métallique de transition [163]. Le pré-pic P1, dont le grossissement est donné à la figure 63.b, ressort de manière intense dans le cas du tungstène en coordinence 4 ( $BaWO_4$  et  $PbWO_4$ ), alors qu'il apparaît comme un simple épaulement dans le cas de sites octaédriques  $WO_6$  distordus ( $WO_3 \gamma$  et  $Li_2W_2O_7$ ). L'amplitude de ce pré-pic, plus marquée pour  $Li_2W_2O_7$  que pour  $WO_3 \gamma$ , caractérise le degré de distorsion des polyèdres octaédriques complexes [164], puisque en effet les entités  $WO_6$  sont plus distordus dans  $Li_2W_2O_7$  que dans  $WO_3 \gamma$ .



Figures 63.a et b. Spectres XANES au seuil  $L_1$  de l'atome de W des références cristallisées  $BaWO_4$ ,  $PbWO_4$ ,  $WO_3 \gamma$  et  $Li_2W_2O_7$ , normalisés : (a) à 80 eV au-delà du seuil d'absorption (12180 eV) et (b) au creux du pré-pic (12112,3 eV)

## 5.2.4 Résultats et discussion

### 5.2.4.1 XANES au seuil $L_{III}$ de l'atome de tungstène

Les spectres XANES enregistrés au seuil  $L_{III}$  de l'atome de W pour le verre originel non recuit et les vitrocéramiques TTa, TTb et TTc, sont présentés sur la figure 64. La position du point d'inflexion est comparable à celle des références cristallisées, indiquant que le tungstène est exclusivement au degré d'oxydation +VI dans tous nos échantillons. L'allure des spectres est totalement similaire à celui de la phase cristallisée  $WO_3 \gamma$ , montrant la même largeur et la même intensité de la raie A, ainsi que l'absence de pic après le seuil (visible pour les composés  $PbWO_4$  et  $BaWO_4$ ). Ainsi, le tungstène occupe, au sein des verres non traités et recristallisés, exclusivement des sites octaédriques.

L'allure des spectres reste identique avant et après recuit des verres et quelque soit le traitement thermique appliqué, ce qui signifie qu'une recristallisation des verres n'entraîne aucune modification sur l'environnement de l'atome de tungstène.

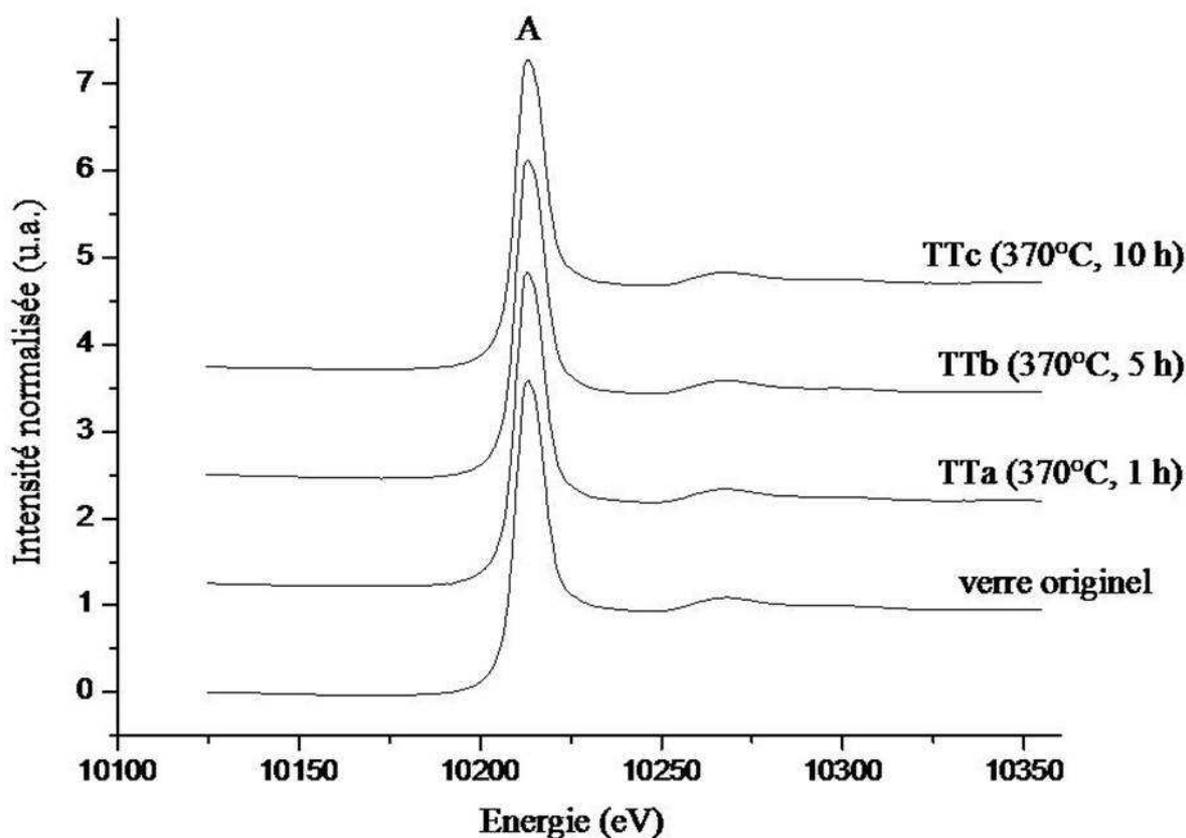


Figure 64. Spectres XANES au seuil  $L_{III}$  de l'atome de W du verre non traité originel et des vitrocéramiques, normalisés à 80 eV au-delà du seuil d'absorption (10287 eV)

#### 5.2.4.2 XANES au seuil $L_I$ de l'atome de tungstène

La figure 65 regroupe les spectres XANES enregistrés au seuil  $L_I$  de l'atome de W de ces mêmes verres. Ces spectres présentent une allure similaire à celui de la phase  $WO_3 \gamma$ , et ce quelque soit le traitement thermique appliqué. Le pré-pic P1 apparaît sous la forme d'un épaulement, caractéristique des groupements  $WO_6$ . Un examen plus attentif de ce pré-pic (figure 66) révèle que son intensité est légèrement plus marquée que celle observée pour  $WO_3 \gamma$  et tend à se rapprocher de celle constatée pour  $Li_2W_2O_7$ , reflétant ainsi une distorsion de l'environnement local des atomes de tungstène.

Nous pouvons encore une fois remarquer que l'allure des spectres reste identique avant et après recuit des verres et quelque soit le traitement thermique appliqué, une

recristallisation des verres n'entraînant alors aucune modification sur l'environnement de l'atome de tungstène.

### 5.3 Conclusions

L'étude XANES au seuil  $L_{III}$  de l'atome de tellure révèle que les verres de composition molaire 84,15%  $TeO_2$  – 14,85%  $WO_3$  – 2%  $SbO_{1,5}$ , recristallisés ou non, sont uniquement constitués d'entités  $TeO_4$ , à l'image du verre pur de  $TeO_2$ . De la même façon, l'étude XANES aux seuils  $L_{III}$  et  $L_I$  de l'atome de tungstène permet d'affirmer que seul des ions  $W^{6+}$  à la coordinence 6 sont présents dans ces verres et occupent donc exclusivement des sites octaédriques distordus  $WO_6$ .

Les résultats de spectroscopie d'absorption des rayons X (XANES) confirment donc ceux obtenus par diffusion Raman, à savoir qu'une recristallisation du verre 84,15%  $TeO_2$  – 14,85%  $WO_3$  – 2%  $SbO_{1,5}$ , quelque soit le traitement thermique appliqué, n'entraîne aucune modification structurale.

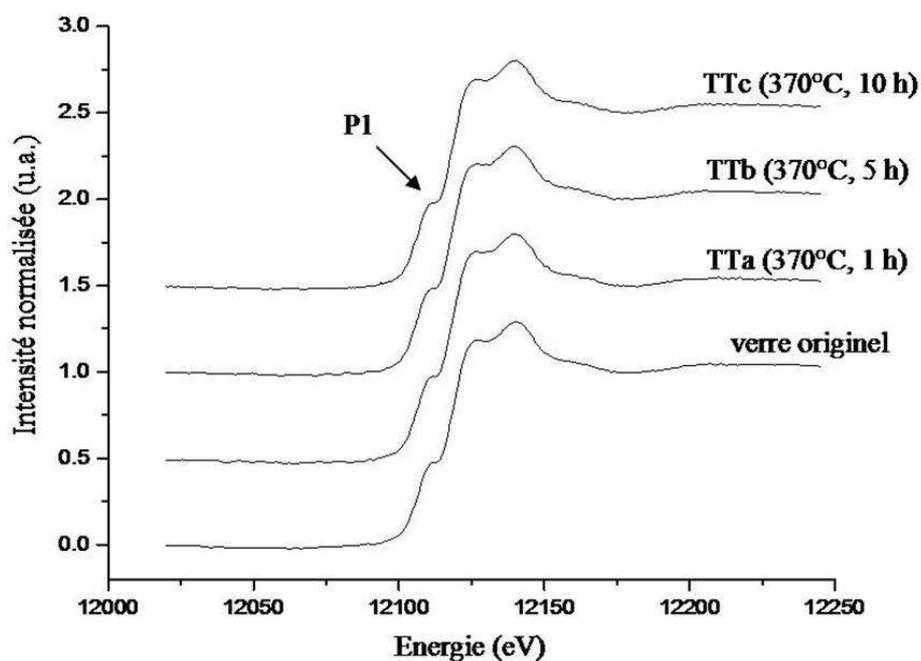


Figure 65. Spectres XANES au seuil  $L_I$  de l'atome de W du verre non traité originel et des vitrocéramiques, normalisés à 80 eV au-delà du seuil d'absorption (12180 eV)

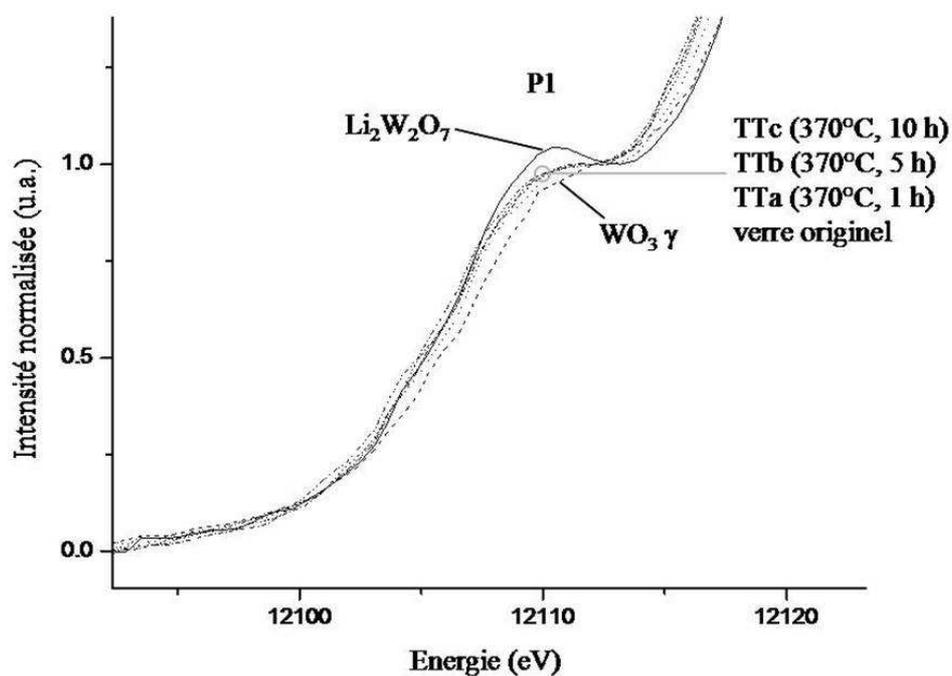
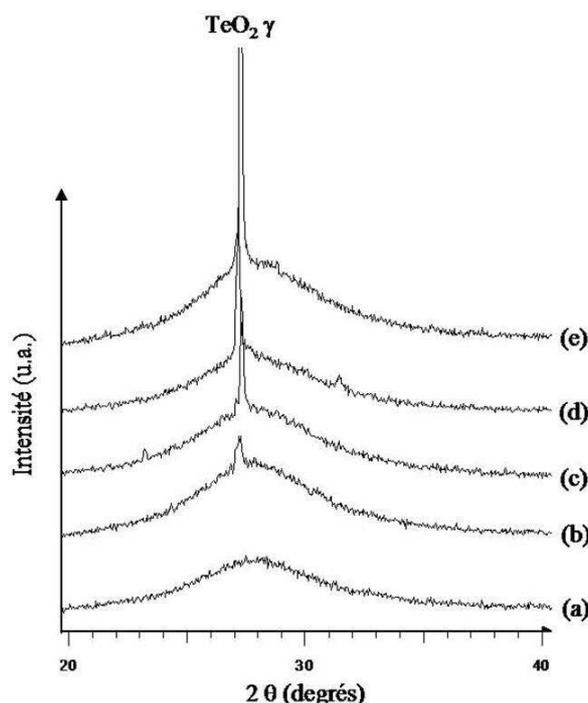


Figure 66. Spectres XANES au seuil  $L_I$  de l'atome de W du verre non traité originel et des vitrocéramiques, normalisés au creux du pré-pic (12112,3 eV)

## 6 Etude de l'orientation des cristallites au sein de la matrice vitreuse étudiée par diffraction des rayons X

Nous avons réalisé dans le paragraphe 3 une analyse préliminaire des vitrocéramiques par diffraction des rayons X. Cette étude consistait d'une part à vérifier le caractère cristallin ou amorphe des échantillons et d'autre part à identifier la ou les phases cristallines correspondant aux particules cristallisées en surface, observées par microscopie optique.

Nous avons constaté que le comportement d'un grand nombre de vitrocéramiques réalisées, se ressemble dans le fait que leurs diagrammes de diffraction de rayons X présentent un pic unique plus ou moins intense selon le traitement thermique appliqué, pour un angle d'incidence  $2\theta \approx 27,5^\circ$ . Ce pic majeur appartient au diagramme de diffraction de rayons X de la phase cristalline  $\text{TeO}_2 \gamma$ . Les diagrammes de diffraction de rayons X de certaines vitrocéramiques présentant ce phénomène sont cumulés selon l'intensité de ce pic majeur sur la figure 67.



**Figure 67. Diagrammes de diffraction des rayons X sur pastilles : (a) du verre originel, (b)-(c)-(d)-(e) des vitrocéramiques selon les traitements thermiques respectifs (b) 370°C, 15 h; (c) 380°C, 5 h ; (d) 390°C, 2 h ; (e) 360°C, 160 h (TT1) (montage Bragg – Brentano)**

Des observations similaires aux nôtres ont été antérieurement effectuées sur des verres tellurites par différents auteurs. Ainsi, Zhang et al [165], lors de l'étude des verres et des vitrocéramiques de composition molaire 70%  $\text{TeO}_2$  – 20%  $\text{BaO}$  – 10%  $\text{La}_2\text{O}_3$ , ont démontré que le diagramme de diffraction de rayons X du verre recristallisé à 430°C juste en dessous de la température de première cristallisation ( $T_c$ ), présente un pic unique vers  $2\theta = 27^\circ$ . Ils ont conclu ainsi à une cristallisation au sein de ces verres sans donner de précision sur la nature de la phase cristallisée. Sato et al [166], par une technique totalement différente de la nôtre, ont réussi à recristalliser partiellement le verre de composition molaire 80%  $\text{TeO}_2$  – 10%  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  – 10% RO (R = Mg, Ba) par irradiation laser sous une puissance de 1 W pendant 30 secondes. Le diagramme de diffraction des rayons X du verre irradié 80%  $\text{TeO}_2$  – 10%  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  – 10%  $\text{BaO}$  ne présente qu'un seul pic très intense vers  $2\theta = 27^\circ$ . Cette étude a été reprise quelques années plus tard par Kawasaki et al [167] qui ont comparé la cristallisation au sein du verre de même composition molaire entre un traitement par irradiation laser (sous une puissance de 0,5 à 0,7 W pendant 1 à 5 secondes) et un traitement thermique à 400°C pendant 5 heures. Les deux traitements conduisent au même résultat : présence d'un pic unique situé vers un angle d'incidence de  $2\theta = 27^\circ$ . Ce pic unique, assigné à un seul plan, a amené les auteurs à suggérer que les cristallites grossissent toutes selon une même orientation. Finalement, aucune de ces études ne s'est focalisée sur la compréhension et l'explication de la nature du phénomène, caractérisé par un pic unique de diffraction à  $2\theta \approx 27^\circ$ , qui apparaît au sein des verres tellurites recristallisés.

Nous avons alors souhaité, dans cette étude, élucider ce phénomène et rechercher l'origine de ce pic unique à  $2\theta = 27,5^\circ$ , appartenant au diagramme de diffraction de rayons X de la phase cristalline  $\text{TeO}_2 \gamma$  et présent sur celui de certaines vitrocéramiques de composition molaire 84,15%  $\text{TeO}_2$  – 14,85%  $\text{WO}_3$  – 2%  $\text{SbO}_{1,5}$ .

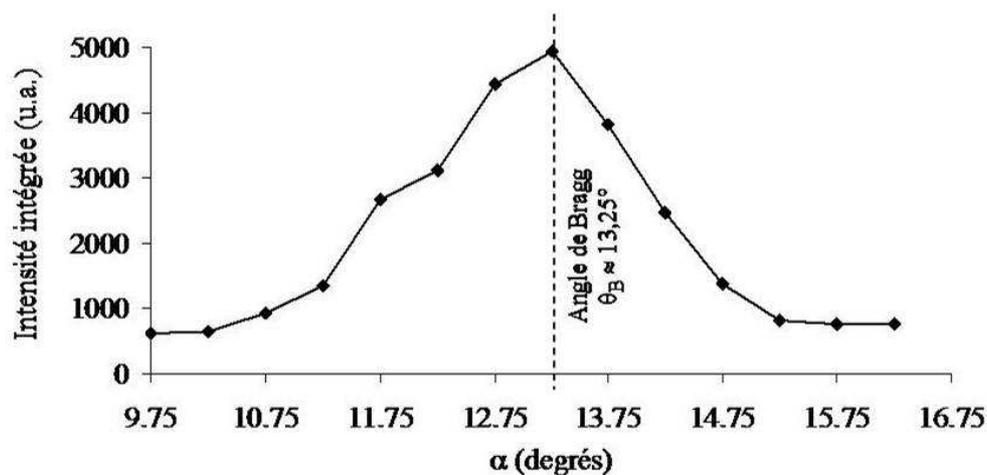
Le montage Bragg – Brentano, dont les diagrammes de diffraction des rayons X présentés à la figure 67 sont issus, satisfait à l'observation suivante : l'orientation des cristallites présentes au sein de la matrice vitreuse s'effectue préférentiellement parallèlement à la surface des échantillons. Néanmoins, une étude plus précise quant à cette orientation a été

réalisée grâce à un montage en diffraction asymétrique des rayons X, détaillé dans le paragraphe 3.1.2 du chapitre II. C'est un montage en réflexion pour lequel le faisceau incident est pseudo parallèle et l'angle d'incidence entre la surface de l'échantillon et le faisceau incident est différent de l'angle de réflexion entre cette même surface et le faisceau réfléchi.

La vitrocéramique TT1 (360°C durant 160 heures) a été sélectionnée puisqu'elle présente toutes les conditions requises pour cette étude : elle présente un pic unique intense à  $2\theta = 27,5^\circ$ , un bel état de surface sans fissures, et des faces planes afin de pouvoir contrôler la profondeur de pénétration des rayons X dans le matériau.

Ainsi, dans un premier temps, une mesure est réalisée à la surface de la vitrocéramique TT1 pour différents angles de texture, dans le but d'apporter des renseignements supplémentaires sur l'orientation des cristallites. Puis, dans un deuxième temps, afin de vérifier si cette orientation est un phénomène de surface, une nouvelle mesure est effectuée sur la surface repolie du même échantillon.

La première étape consiste à tracer l'intensité intégrée du faisceau réfléchi en fonction de l'angle d'incidence. Après avoir vérifié l'existence d'un seul pic de diffraction dans un large domaine d'angle entre 20 et 40°, nous nous sommes focalisés sur le domaine d'existence du pic, soit entre 9,75 et 16,25°. La figure 68 présente l'allure de la « rocking curve » obtenue pour la vitrocéramique TT1.



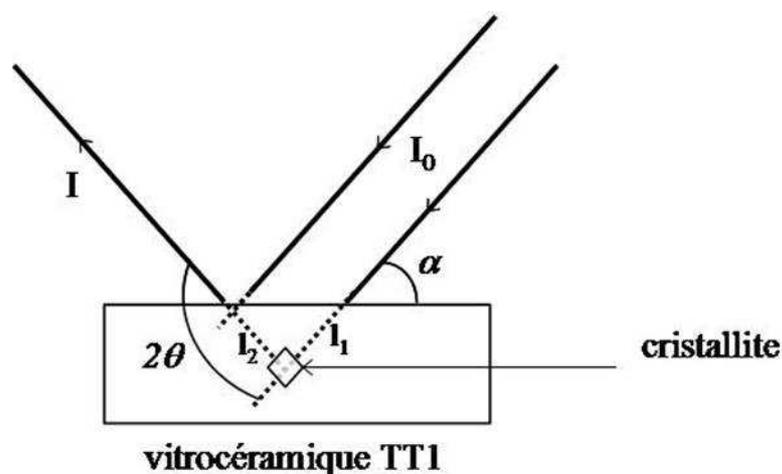
**Figure 68.** Allure de la « rocking curve » obtenue pour la vitrocéramique TT1 (360°C, 160 h)

L'analyse par diffraction asymétrique des rayons X conduit à l'obtention d'un pic unique, quelle que soit l'angle de texture, dont le maximum d'intensité est donné pour un angle d'incidence  $\alpha$  égal à l'angle de Bragg  $\theta_B$  du matériau, soit pour  $\alpha = \theta_B = 13,25^\circ$ , l'angle de réflexion  $2\theta$  correspondant étant donné à  $27,02^\circ$ .

Ce résultat permet de confirmer que les cristallites provenant de la phase  $\text{TeO}_2 \gamma$  sont toutes orientées de la même façon, selon un plan parallèle à la surface de la pastille recristallisée. Ce plan d'orientation des cristallites semble être assigné au plan (120) de la phase  $\text{TeO}_2 \gamma$  [61].

De plus, le pic de diffraction obtenu est relativement étroit puisque sa largeur à la base est d'environ  $3^\circ$ . Les cristallites sont de ce fait extrêmement bien orientées selon un même plan, il existe certes une légère désorientation de ces cristallites sur environ  $3^\circ$  par rapport à la surface du matériau.

La deuxième étape consiste à réaliser la même mesure que précédemment mais sur une surface repolie de la vitrocéramique TT1, dans le but de vérifier si la cristallisation se fait en surface. Il faut pour cela déterminer la profondeur de pénétration des rayons X dans la vitrocéramique dans le but de connaître l'épaisseur de la pastille cristallisée à repolir.



**Figure 69. Schéma simplifié du montage en diffraction asymétrique**

$I_0$  : faisceaux incidents

$I$  : faisceaux réfléchis

$\alpha$  : angle d'incidence entre le faisceau incident et la surface de l'échantillon

$l_1, l_2$  : profondeur de pénétration des rayons X

La relation qui lie, dans le cas de notre matériau, l'intensité du faisceau incident à celle du faisceau réfléchi s'écrit :

$$I = I_0 \cdot \exp(-\mu(l_1+l_2)) = 0,1 I_0 \quad (1)$$

Le coefficient d'absorption linéaire du matériau vitreux a été calculé comme suit :

$$\mu = (\mu/\rho)_{\text{TeO}_2} \cdot \rho_{\text{TeO}_2}$$

avec

$$(\mu/\rho)_{\text{TeO}_2} = (\mu/\rho)_{\text{Te}} \cdot \omega_{\text{Te}} + (\mu/\rho)_{\text{O}} \cdot \omega_{\text{O}}$$

$$\omega_{\text{Te}} = M_{\text{Te}} / M_{\text{TeO}_2}$$

$$\omega_{\text{O}} = 2 \cdot M_{\text{O}} / M_{\text{TeO}_2}$$

$\mu$  : coefficient d'absorption linéaire ( $\text{cm}^{-1}$ )

$\rho$  : masse volumique ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )

$\omega$  : fraction molaire

$M$  : masse molaire ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )

Le terme  $(\mu/\rho)$  est donné pour chaque élément dans les tables de cristallographie des rayons X. La radiation utilisée étant celle du cuivre ( $K\alpha$ ) :

$$(\mu/\rho)_{\text{Te}} = 286 \text{ cm}^2/\text{g}$$

$$(\mu/\rho)_O = 11,7 \text{ cm}^2/\text{g}$$

Après calcul, le coefficient d'absorption linéaire du matériau est d'environ  $1310 \text{ cm}^{-1}$ .

Finalement, à partir de la relation (1), il découle que la longueur d'entrée et de sortie des rayons X dans l'échantillon ( $l_1 + l_2$ ) est de  $17,6 \mu\text{m}$ . Par conséquent, il en résulte une profondeur de pénétration des rayons X dans la vitrocéramique, d'environ  $9 \mu\text{m}$ .

Après un repolissage de la pastille recristallisée TT1 sur plus d'une dizaine de  $\mu\text{m}$ , l'analyse par diffraction des rayons X, dans les mêmes conditions de mesure que précédemment, indique la disparition totale du pic révélé auparavant à l'angle de Bragg  $\theta_B$ . Ce résultat permet de confirmer que les cristallites, orientées selon un plan parallèle à la surface du matériau, se situent essentiellement en surface de l'échantillon (sur une dizaine de  $\mu\text{m}$  de profondeur).

## 7 Conclusions

Il s'agissait, dans ce chapitre, de réaliser des vitrocéramiques transparentes contenant majoritairement des nanoparticules cristallisées de la phase  $\text{TeO}_2 \gamma$ , réparties de façon homogène dans tout le volume de la matrice vitreuse de composition molaire  $84,15\% \text{ TeO}_2 - 14,85\% \text{ WO}_3 - 2\% \text{ SbO}_{1,5}$ . Différents traitements thermiques ont été alors effectués, en faisant varier la température et le temps de palier. Certains traitements thermiques montrent des caractéristiques des vitrocéramiques relativement intéressantes. Les résultats des analyses par microscopie optique, par diffraction des rayons X ainsi que par diffusion Raman, sont résumés dans le tableau 18 et permettent d'avancer que :

- Les verres recristallisés à faible température, même pour des temps de recuit extrêmement longs (plusieurs semaines), tels TT1, TT2, TT6 et TT7, restent intacts et de

même transparence que le verre originel non recuit bien que les particules cristallisées aient une taille conséquente (de l'ordre de 5 à 10  $\mu\text{m}$ ).

Les verres recristallisés à plus haute température, autour de  $T_c$ , même pour des temps très courts, tels TT3 et TT10, ont subi un fluage d'autant plus marqué que le temps et la température de recuit sont élevés. Les verres concernés, TT3 et TT10 montrent alors des pertes par absorption et par diffusion dans le domaine du visible et du proche infrarouge.

- En accord avec les études antérieures, un traitement thermique à deux paliers, le premier étant effectué autour de  $T_g$  et le second autour de  $T_c$ , permet de réduire la taille des cristallites. Ainsi, les vitrocéramiques TT8 et TT10 comportent en surface des particules cristallisées de taille inférieure au  $\mu\text{m}$ . Cette observation pourrait expliquer qu'aucune cristallisation ne soit décelée par diffraction des rayons X pour TT8 et par diffusion Raman pour TT10.

- Pour l'ensemble des vitrocéramiques, la cristallisation se fait essentiellement en surface, sur une dizaine de  $\mu\text{m}$  de profondeur au sein de la matrice vitreuse. Cette observation par microscopie optique est confirmée par une analyse affinée par diffraction asymétrique des rayons X. Cette analyse a révélé par ailleurs que, pour les vitrocéramiques dont le diagramme de diffraction des rayons X présente un pic unique à  $2\theta = 27,5^\circ$ , les cristallites sont orientées selon un plan (120) parallèle à la surface du matériau.

Traitements thermiques				Observations visuelles / microscope optique des pastilles recristallisées	Détection des cristallites	
palier	Nom du verre traité	Température (°C)	Temps (h)		DRX	Diffusion Raman
Un seul palier	TT1	360°C	160 h	Transparente, intacte / Grande quantité de cristallites en surface (~ 5-10 µm), répartition homogène	TeO <sub>2</sub> γ	TeO <sub>2</sub> γ
	TT2	370°C	72 h	Transparente, intacte / Grande quantité de cristallites en surface (~ 5 µm)	TeO <sub>2</sub> γ TeO <sub>2</sub> α	TeO <sub>2</sub> γ TeO <sub>2</sub> α
	TT3	380°C	10 h	Transparence réduite, léger fluage / Très grande quantité de cristallites en surface (~ 1-5 µm), répartition homogène	TeO <sub>2</sub> α	TeO <sub>2</sub> α
Deux paliers	TT6	345°C 355°C	120 h 120 h	Transparente, intacte / Pas de cristallisation visible	Aucune cristallisation décelée	Aucune cristallisation décelée
	TT7	345°C 355°C	1 h 360 h	Transparente, intacte / Grande quantité de cristallites en surface (~ 5 µm), répartition homogène	TeO <sub>2</sub> α	TeO <sub>2</sub> α
	TT8	350°C 380°C	24 h 5 h	Transparente, léger fluage / Très grande quantité de cristallites en surface de forme et de taille variées (<1µm - ~ 1µm)	Aucune cristallisation décelée	TeO <sub>2</sub> γ TeO <sub>2</sub> α
	TT10	345°C 400°C	24 h 1 h	Transparence réduite, fluage, nombreuses fissures / Cristallites dispersées en surface (<1µm)	TeO <sub>2</sub> γ	Aucune cristallisation décelée

**Tableau 18. Caractéristiques de certaines vitrocéramiques selon différents traitements thermiques**

- La combinaison de l'analyse par diffraction des rayons X et de celle par diffusion Raman a permis d'identifier la ou les phases cristallines présentes au sein de la matrice vitreuse en fonction du traitement thermique appliqué. Une cristallisation de la seule phase TeO<sub>2</sub> γ s'est avérée difficile à réaliser, le contrôle et la maîtrise de la nucléation ainsi que de la croissance cristalline se révélant extrêmement délicats. Néanmoins, deux vitrocéramiques, TT1 et TT10, dont les traitements thermiques respectifs sont de 360°C

durant 160 heures et 345°C durant 24 heures puis 400°C pendant 1 heure, comportent exclusivement des particules cristallisées provenant de la phase  $\text{TeO}_2 \gamma$ .

Finalement, l'étude des verres recristallisés par diffusion Raman ainsi que par spectroscopie d'absorption de rayons X, et plus particulièrement par XANES, n'a montré aucune modification structurale de ces verres due à la présence de phase(s) cristalline(s).

Les spectres Raman des vitrocéramiques, quelque soit le traitement thermique appliqué, sont similaires à celui du verre originel et présentent les mêmes bandes que le verre pur de  $\text{TeO}_2$ . Ces verres, recristallisés ou non, sont uniquement constitués d'entités  $\text{TeO}_4$ . L'absence de bande vers  $725 \text{ cm}^{-1}$  exclut la formation d'entités  $\text{TeO}_3$  ou la transformation des entités  $\text{TeO}_4$  en  $\text{TeO}_3$ . L'addition d'environ 15 % en moles de  $\text{WO}_3$  n'entraîne donc pas une dépolymérisation du verre ; c'est d'ailleurs au-delà de cette composition que commence à apparaître ce phénomène [119].

Ce résultat est également confirmé par l'étude XANES, à savoir qu'une recristallisation du verre 84,15%  $\text{TeO}_2$  – 14,85%  $\text{WO}_3$  – 2%  $\text{SbO}_{1,5}$ , quelque soit le traitement thermique appliqué et quelque soit la phase cristalline présente  $\text{TeO}_2 \alpha$  et/ou  $\text{TeO}_2 \gamma$ , n'entraîne aucune modification structurale.

Les vitrocéramiques TT1 et TT10 semblent particulièrement prometteuses pour l'établissement d'un signal de seconde harmonique, du fait qu'elles comportent exclusivement des particules cristallisées de la phase  $\text{TeO}_2 \gamma$ , même en faible quantité. Cette phase non centrosymétrique génère effectivement un intense signal de seconde harmonique environ 100 fois plus important que celui de la phase  $\text{TeO}_2 \alpha$  et environ 70 fois plus élevé que celui du quartz. Les vitrocéramiques TT3 et TT7 peuvent être également intéressantes puisqu'elles ne comportent apparemment que des particules cristallisées de la phase  $\text{TeO}_2 \alpha$ . Il serait alors possible de comparer leur performance en génération de seconde harmonique avec celle des vitrocéramiques TT1 et TT10. De la même façon, la comparaison avec la vitrocéramique TT6 pour laquelle aucune cristallisation n'est visible par les techniques d'analyse utilisées lors de cette étude, peut s'avérer intéressante.

Pour mieux comprendre et expliquer la cristallisation au sein de la matrice vitreuse 84,15% TeO<sub>2</sub> – 14,85% WO<sub>3</sub> – 2% SbO<sub>1,5</sub>, il est essentiel d'approfondir les résultats de cette étude par d'autres analyses réalisées par des techniques de caractérisation à l'échelle nanométrique.

## Cinquième partie

### Mise en évidence du phénomène de GSH au sein des verres et vitrocéramiques

84,15% TeO<sub>2</sub> – 14,85% WO<sub>3</sub> – 2% SbO<sub>1,5</sub>

L'objectif principal de ce chapitre est l'établissement d'un signal de seconde harmonique dans les verres et vitrocéramiques massiques de composition molaire 84,15% TeO<sub>2</sub> – 14,85% WO<sub>3</sub> – 2% SbO<sub>1,5</sub>, par une procédure de poling thermique adaptée.

Comme nous l'avons déjà mentionné précédemment, l'interaction entre le champ électrostatique interne  $E_{dc}$  et la susceptibilité non linéaire d'ordre trois  $\chi^{(3)}$  semble être une des origines possibles de la non linéarité d'ordre deux observée dans les verres polés. Ainsi, une forte valeur de  $\chi^{(3)}$  engendrerait une forte valeur de la susceptibilité non linéaire d'ordre deux  $\chi^{(2)}$ , via la relation  $\chi^{(2)} \propto 3 \chi^{(3)} E_{dc}$ .

Le verre de composition 84,15% TeO<sub>2</sub> – 14,85% WO<sub>3</sub> – 2% SbO<sub>1,5</sub> a été judicieusement sélectionné de part, entre autre, une valeur estimée élevée de la susceptibilité

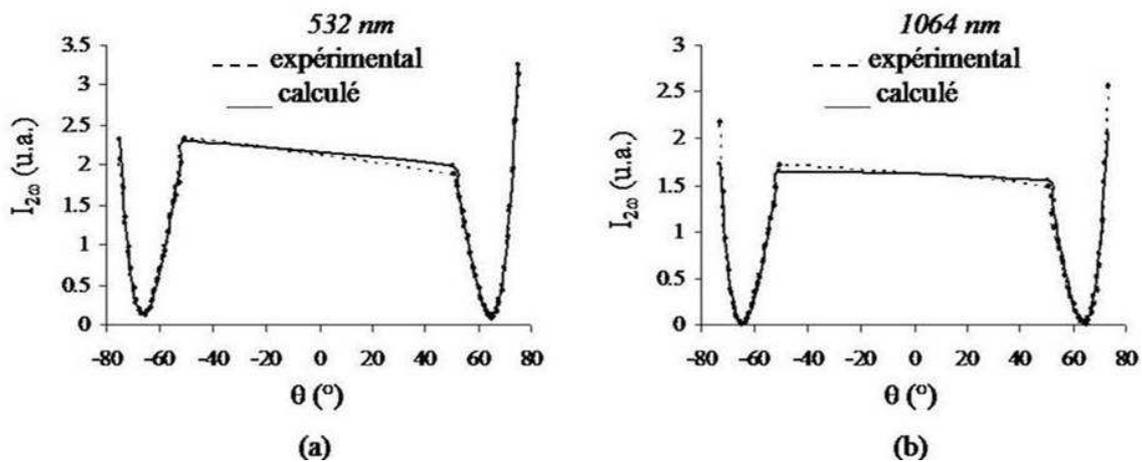
non linéaire d'ordre trois  $\chi^{(3)}$ . Celle-ci nous permet d'espérer une forte non linéarité de second ordre  $\chi^{(2)}$  pour ces verres après poling.

Après avoir préalablement appliqué un traitement de poling thermique sur les échantillons, nous essaierons donc dans ce chapitre de mettre en évidence le phénomène de génération de seconde harmonique pour la composition vitreuse à l'étude ainsi que pour certaines vitrocéramiques de même composition, sélectionnées en fonction du traitement thermique appliqué.

## **1 Traitement de poling thermique et génération de seconde harmonique pour le verre étudié**

### **1.1 Indices de réfraction linéaires**

Les indices de réfraction du verre 84,15%  $\text{TeO}_2$  – 14,85%  $\text{WO}_3$  – 2%  $\text{SbO}_{1,5}$  ont été mesurés par la technique de « l'angle de Brewster » (cf paragraphe 3.8.1 du chapitre II). Les résultats expérimentaux et simulés sont reportés sur les figures 70.a et b. Les valeurs des indices linéaires obtenus pour les deux longueurs d'onde de 532 et 1064 nm, sont reportées dans le tableau 19.



Figures 70.a et b. Variation de l'intensité réfléchi en fonction de l'angle d'incidence  $\theta$  à (a) 532 nm et (b) 1064 nm (configuration pp) pour le verre de composition molaire 84,15%  $\text{TeO}_2$  – 14,85%  $\text{WO}_3$  – 2%  $\text{SbO}_{1,5}$

Composition vitreuse	$n_0$ ( $\lambda = 532 \text{ nm}$ ) $\pm 0,005$	$n_0$ ( $\lambda = 1064 \text{ nm}$ ) $\pm 0,005$	Lc ( $\mu\text{m}$ )
84,15% $\text{TeO}_2$ – 14,85% $\text{WO}_3$ – 2% $\text{SbO}_{1,5}$	2,193	2,087	2,5

Tableau 19. Indices linéaires  $n_0$  à 532 et 1064 nm et longueur de cohérence Lc du verre de composition molaire 84,15%  $\text{TeO}_2$  – 14,85%  $\text{WO}_3$  – 2%  $\text{SbO}_{1,5}$

Le verre 84,15%  $\text{TeO}_2$  – 14,85%  $\text{WO}_3$  – 2%  $\text{SbO}_{1,5}$  présente de forts indices linéaires ( $n_0 > 2$ ), caractéristiques des verres tellurites [29, 64, 134, 168]. Il possède de ce fait une longueur de cohérence très petite ( $L_c = 2,5 \mu\text{m}$ ).

Nous pouvons remarquer que le tracé de la variation de l'intensité réfléchi en fonction de l'angle d'incidence pour la longueur d'onde de 532 nm, sur la figure 70.a, ne passe pas par zéro. Ce phénomène provient de la présence d'une diffusion relativement importante dans ces verres, due à la proximité de la bande d'absorption (vers 400 nm).

## 1.2 Optimisation des conditions de poling

Comme le verre de composition molaire 84,15%  $\text{TeO}_2$  – 14,85%  $\text{WO}_3$  – 2%  $\text{SbO}_{1,5}$  n'a jamais été étudié jusqu'ici en génération de seconde harmonique, différentes conditions de poling thermique ont été testées afin d'optimiser le signal de seconde harmonique. Dans cette démarche, seulement deux paramètres sont variables, à savoir la température et le temps de poling alors que la tension de poling est fixée à 4,5 kV et l'épaisseur des pastilles vitreuses à 500  $\mu\text{m}$ .

Les études antérieures ont effectivement démontré que le signal de seconde harmonique apparaît d'autant plus intense que l'échantillon analysé est fin [76]. Nous avons alors choisi de travailler avec des verres de 500  $\mu\text{m}$  d'épaisseur, suffisamment fins pour pouvoir observer un signal. Une épaisseur inférieure fragiliserait le verre lors du traitement de poling.

Par ailleurs, il a été prouvé sur des verres de silice qu'il existe une tension seuil, relativement faible (inférieure au kV), en dessous de laquelle la non linéarité de second ordre n'apparaît pas [41]. La majorité des traitements de poling thermique appliqués jusque là sur les matériaux vitreux a été réalisée pour une tension de 3 – 4 kV [69-73, 76, 78, 81, 86, 169]. Nous avons de ce fait testé différentes tensions de poling comprises entre 3 et 7 kV. Il s'est avéré que le signal de seconde harmonique s'intensifie entre 3 et 4,5 kV puis stagne entre 4,5 et 7 kV. Pour éviter d'endommager les verres, nous avons donc choisi une tension de poling de 4,5 kV.

La bibliographie révèle que la température de poling est en moyenne de 50°C inférieure à la température de transition vitreuse  $T_g$  du matériau [76, 82]. Comme le verre à l'étude présente une température de transition vitreuse  $T_g$  de 344°C, nous avons fait varier la température de poling entre 250°C et 315°C. Le temps de poling évolue de quelques dizaines de minutes à plusieurs heures. Les résultats relatifs aux simulations des franges de Maker expérimentales, à savoir le coefficient non linéaire d'ordre deux  $d_{33}$  et l'épaisseur de la zone non linéaire  $L$ , sont reportés dans le tableau 20.

Conditions de poling		$L \cdot (d_{33})^2$ ( $\mu\text{m} \cdot \text{pm}^2/\text{V}^2$ ) ( $\pm 0,01$ )	$d_{33}$ (pm/V) ( $\pm 0,01$ )	L ( $\mu\text{m}$ ) ( $\pm 0,01$ ) $\pm 2 L_c$ (5 $\mu\text{m}$ )
Température	Temps			
250°C	4 h	5,54	0,57	17,06
	8 h	2,31	0,44	11,91
265°C	2 h	1,77	0,48	7,70
	4 h	3,06	0,43	16,59
	8 h	2,65	0,48	11,52
280°C	20 min	2,12	0,42	12,00
	1 h	6,35	0,74	11,59
	2 h	6,75	0,75	12,00
295°C	20 min	2,65	0,59	7,60
	1 h	4,45	0,61	11,95
	2 h	3,66	0,47	16,56
300°C	1 h	8,67	0,72	16,73

**Tableau 20. Résultats des simulations des franges de Maker en fonction de la température et du temps de poling**

De significatifs coefficients non linéaires d'ordre deux,  $d_{33}$ , sont obtenus pour une large gamme de températures et de temps de poling. D'une manière générale, les valeurs de  $d_{33}$  sont comprises entre 0,40 et 0,75 pm/V, et l'épaisseur de la zone non linéaire (L) varie entre 7 et 17  $\mu\text{m}$ , modulo  $2 L_c$ . Cette zone surfacique se situe du côté de la surface en contact avec l'anode lors du traitement de poling.

Cependant, nous ne nous fierons pas seulement aux résultats de ces deux grandeurs,  $d_{33}$  et surtout L, qui restent des données incertaines : la valeur de L peut varier sur plusieurs  $\mu\text{m}$  pour une même condition de poling. Or, le coefficient non linéaire d'ordre deux et l'épaisseur de la zone non linéaire sont déterminés à partir d'un modèle simple d'analyse des franges de Maker (cf paragraphe 3.8.2.2 du chapitre II), qui n'est pas nécessairement le

modèle le plus approprié à ce type de verre tellurite, pour lequel la longueur de cohérence est très faible, l'absorption non nulle et la diffusion importante. Il existe d'autres modèles, mais celui utilisé dans cette étude reste le plus connu et le mieux maîtrisé à l'heure actuelle.

En revanche, en se référant à l'expression générale de l'intensité du signal de seconde harmonique (cf paragraphe 3.8.2.2.3 du chapitre II), le rapport  $I_{2\omega}/(I_{\omega})^2$ , qui correspond à l'intensité normalisée, dépend uniquement du terme  $L.(d_{33})^2 \pm$  un facteur d'échelle, les autres termes de l'expression demeurant constants. Ce terme  $L.(d_{33})^2$  représente de ce fait une donnée juste et comparative.

L'examen du tableau 20 ne montre aucune cohérence véritable entre les valeurs du coefficient non linéaire d'ordre deux  $d_{33}$  et de l'épaisseur de la zone non linéaire  $L$ , et les conditions de poling. Une certaine évolution du terme  $L.(d_{33})^2$  se dégage néanmoins de ce tableau :

- A basses températures (250 – 265°C), le produit  $L.(d_{33})^2$  ne présente des valeurs non négligeables qu'après un temps de poling excessivement long.
- Alors que pour les températures comprises entre 280 et 300°C, c'est-à-dire autour de 50°C en dessous de la température de transition vitreuse  $T_g$  du verre, ce terme croît de manière significative avec le temps de poling et pour  $\tau \leq 2$  heures. Cette augmentation est d'autant plus nette que la température est élevée.
- Cependant, pour des temps de poling trop long, à basse température (265°C, 8 heures) ou à haute température (295°C, 2 heures), le produit  $L.(d_{33})^2$  diminue considérablement.

Il s'avère donc préférable d'utiliser des températures de poling autour de 50°C en dessous de  $T_g$ , et des temps de poling de l'ordre de 1 à 2 heures, pour lesquels la grandeur  $L.(d_{33})^2$  est optimisée.

Plus précisément, les plus fortes valeurs de  $L.(d_{33})^2$  sont enregistrées pour les conditions de poling thermique suivantes : une température de 280°C sous une tension de 4,5 kV pendant une ou deux heures, et une température de 300°C sous la même tension pendant une heure. La susceptibilité non linéaire d'ordre deux  $\chi^{(2)}$  correspondante est estimée entre

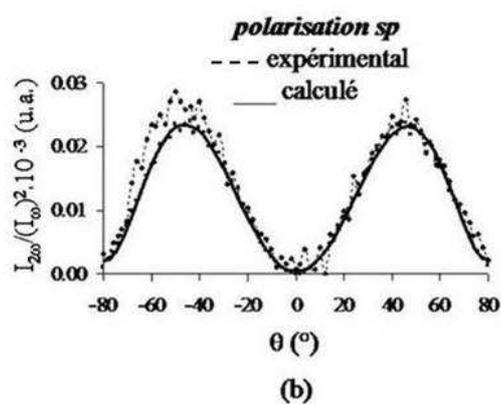
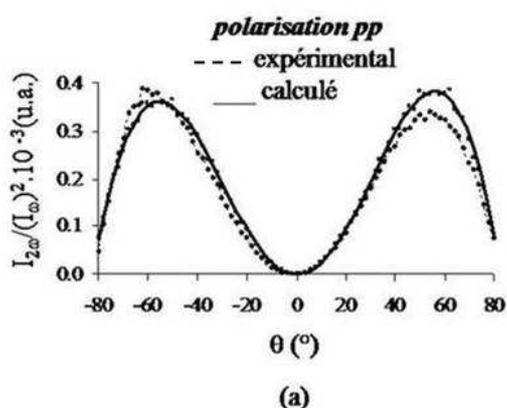
1,44 et 1,50 pm/V ( $\chi^{(2)} = 2 d_{33}$ ), une des valeurs les plus élevées jamais obtenues dans les verres tellurites [71, 72, 76, 81, 82]. La zone non linéaire est assez conséquente pour des verres tellurites ( $L > 10 \mu\text{m}$ ).

Enfin, il est important de noter que pour des températures de poling supérieures à 300°C, les échantillons sont extrêmement fragilisés par de nombreuses fissures rendant leur manipulation et donc leur caractérisation impossible.

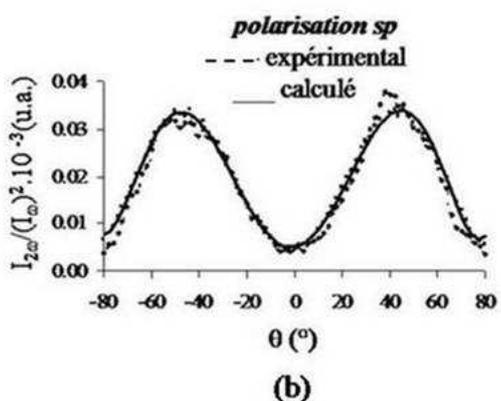
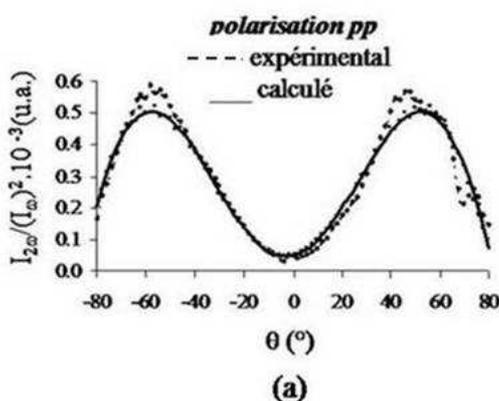
Certaines franges de Maker ainsi que les simulations sont présentées pour différentes conditions de poling (même température  $T = 280^\circ\text{C}$ , temps différents) sur les figures 71.a et b, 72.a et b et 73.a et b. Ces franges de Maker permettent de confirmer que l'intensité du signal de seconde harmonique  $I_{2\omega}$  du verre tellurite est l'une des plus élevée comparée à celles des verres oxydes polés thermiquement étudiés jusqu'ici en génération de seconde harmonique [170].

Elles montrent par ailleurs la présence d'une diffusion importante dans les verres ayant subi un long traitement de poling ( $\tau \geq 1$  heure), l'intensité du signal ne passant pas exactement par zéro.

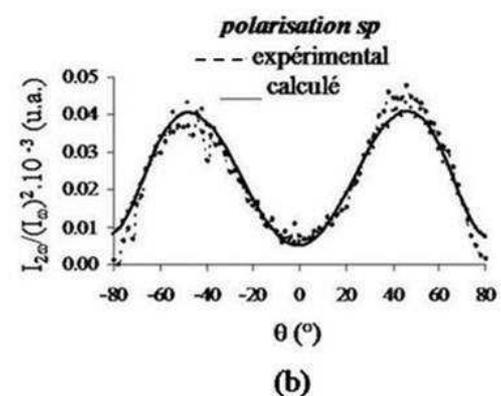
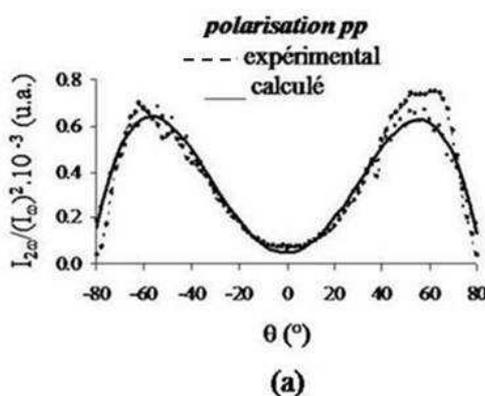
Toutes les franges de Maker qui figurent dans ce chapitre, présentent une intensité normalisée  $I_{2\omega}/(I_\omega)^2$  du signal de seconde harmonique. Cette normalisation permet de comparer les différentes courbes entre elles, quelques soient l'échantillon polé analysé et les conditions d'enregistrement du signal.



Figures 71.a et b. Franges de Maker du verre 84,15% TeO<sub>2</sub> – 14,85% WO<sub>3</sub> – 2% SbO<sub>1,5</sub> polé (T = 280°C, U = 4,5 kV,  $\tau$  = 20 min), selon une polarisation (a) pp et (b) sp



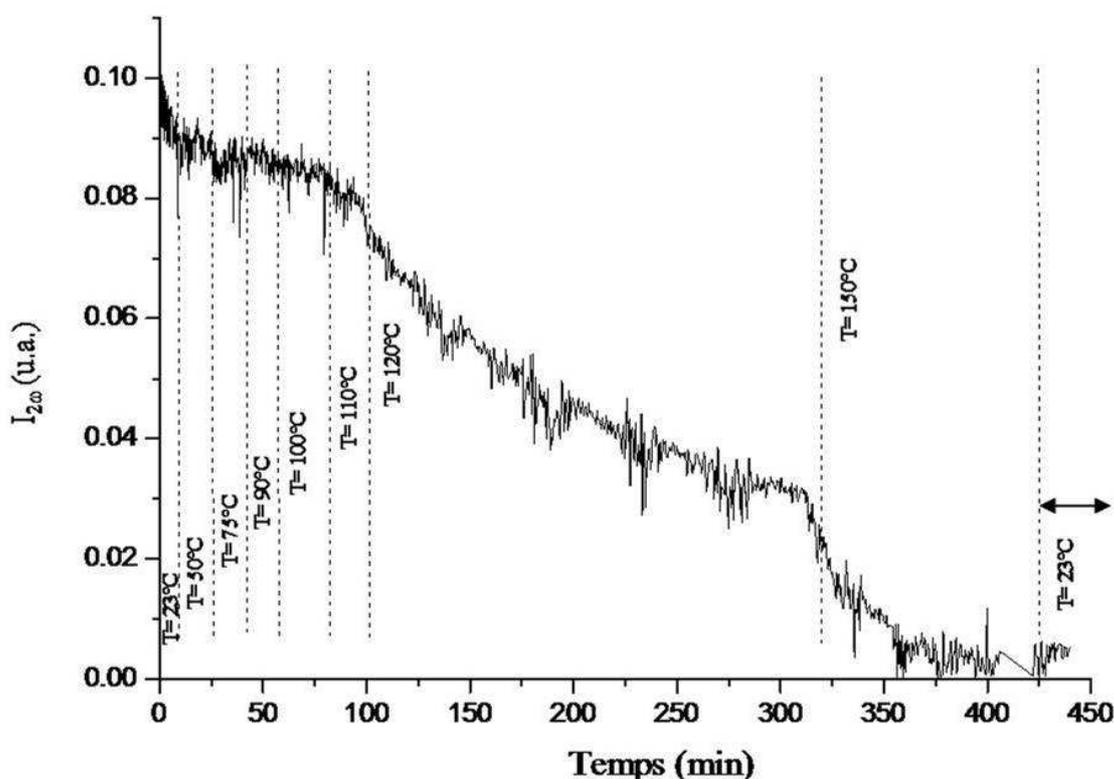
Figures 72.a et b. Franges de Maker du verre 84,15% TeO<sub>2</sub> – 14,85% WO<sub>3</sub> – 2% SbO<sub>1,5</sub> polé (T = 280°C, U = 4,5 kV,  $\tau$  = 1 h), selon une polarisation (a) pp et (b) sp



Figures 73.a et b. Franges de Maker du verre 84,15% TeO<sub>2</sub> – 14,85% WO<sub>3</sub> – 2% SbO<sub>1,5</sub> polé (T = 280°C, U = 4,5 kV,  $\tau$  = 2 h), selon une polarisation (a) pp et (b) sp

### 1.3 Traitement de depoling

Le traitement de depoling, présenté précédemment dans le paragraphe 3.8.2.1 du chapitre II, correspond à un procédé thermique qui permet de supprimer la non linéarité de second ordre. La cinétique de depoling (figure 74) consiste à mesurer, pour un angle d'incidence donnée, l'intensité du signal de seconde harmonique  $I_{2\omega}$  en fonction du temps d'irradiation et de la température à laquelle est chauffé le verre polé.



**Figure 74. Cinétique de depoling du verre polé thermiquement 84,15%  $\text{TeO}_2$  – 14,85%  $\text{WO}_3$  – 2%  $\text{SbO}_{1,5}$  pour différentes températures**

La cinétique de depoling commence par une mesure du signal à température ambiante. Puis, pour chaque montée en température (de 50°C jusqu'à 150°C), une nouvelle mesure est effectuée pendant un temps déterminé plus ou moins long. Lorsque le verre polé est chauffé à des températures peu élevées ( $T \leq 110^\circ\text{C}$ ), l'intensité du signal de seconde harmonique reste relativement constant avec le temps. Il faudrait alors plusieurs heures avant d'apercevoir une décroissance du signal. Par contre, pour des températures supérieures ou égales à 120°C,  $I_{2\omega}$

chute rapidement. A  $150^{\circ}\text{C}$ , l'intensité du signal de seconde harmonique s'annule en une heure environ et le retour à température ambiante pour laquelle  $I_{2\omega}$  est nulle, montre que la non linéarité de second ordre est supprimée de façon irréversible. Ainsi, le traitement de depoling du verre 84,15%  $\text{TeO}_2$  – 14,85%  $\text{WO}_3$  – 2%  $\text{SbO}_{1,5}$  polé thermiquement, s'effectue pendant environ une heure à basse température ( $T = 150^{\circ}\text{C}$ ). Cette température est relativement basse si l'on compare à celle utilisée dans le cas des verres de silice ( $T_{\text{depoling}} \approx 300^{\circ}\text{C}$ ) [36, 171, 172]. Après le traitement de depoling, la non linéarité de second ordre est alors définitivement supprimée.

#### 1.4 Stabilité du signal de seconde harmonique dans le temps

Dans le cas de nombreux verres oxydes polés thermiquement, le signal de seconde harmonique peut être mesuré, à température ambiante, longtemps après le traitement de poling, de plusieurs mois pour les verres de borosilicate et les verres sodocalciques (fortement concentrés en sodium) [173], à plusieurs années (jusqu'à 9 ans) pour les verres tellurites du système  $\text{TeO}_2$  –  $\text{ZnO}$  [78, 79]. Le verre de composition molaire 84,15%  $\text{TeO}_2$  – 14,85%  $\text{WO}_3$  – 2%  $\text{SbO}_{1,5}$  étudié ici, présente au contraire, à température ambiante, un temps de relaxation de l'intensité du signal de seconde harmonique extrêmement court. En effet, quelques soient les conditions de poling, l'intensité du signal diminue seulement quelques jours après le poling et s'estompe totalement en moins de deux mois. Ce résultat a précédemment été observé sur les verres polés du même système  $\text{TeO}_2$  –  $\text{WO}_3$  pour une composition voisine 80%  $\text{TeO}_2$  – 20%  $\text{WO}_3$  [76, 77]. Tanaka et al [78] ont proposé une explication à cette différence significative du temps de relaxation entre les différents verres tellurites. D'une part, le fait que le verre 70%  $\text{TeO}_2$  – 30%  $\text{ZnO}$  présente un temps de relaxation long proviendrait d'une modification structurale à la surface du verre polé en contact avec l'anode lors du traitement de poling, engendrant alors une rupture du réseau vitreux. D'autre part, en ce qui concerne le verre 80%  $\text{TeO}_2$  – 20%  $\text{WO}_3$ , la diminution rapide de l'intensité du signal de seconde harmonique serait causée par la diffusion des ions sodium  $\text{Na}^+$  (provenant de la plaque de borosilicate insérée entre l'anode et le verre lors du traitement de poling) accumulés à l'extrême surface anodique, vers l'intérieur du verre massif,

réduisant alors à néant le champ électrostatique interne, à l'origine de la non linéarité de second ordre dans ce verre.

## 2 Caractérisations des verres polés

### 2.1 Microscopie optique

Les verres polés à haute température pendant un temps conséquent ( $T = 295^{\circ}\text{C}$ ,  $\tau = 2$  heures et  $T = 300^{\circ}\text{C}$ ,  $\tau = 1$  heure) ou à plus basse température pendant un temps très long ( $\tau \geq 4$  heures), ont été systématiquement endommagés. Cet endommagement se traduit par un noircissement ciblé de la surface de l'échantillon qui a été en contact avec la cathode lors du traitement de poling thermique, l'autre surface en contact avec l'anode restant intacte. Les photographies ainsi que les images microscopiques de verres polés, présentées sur les figures 75.a et b et 76.a et b, illustrent ce phénomène.

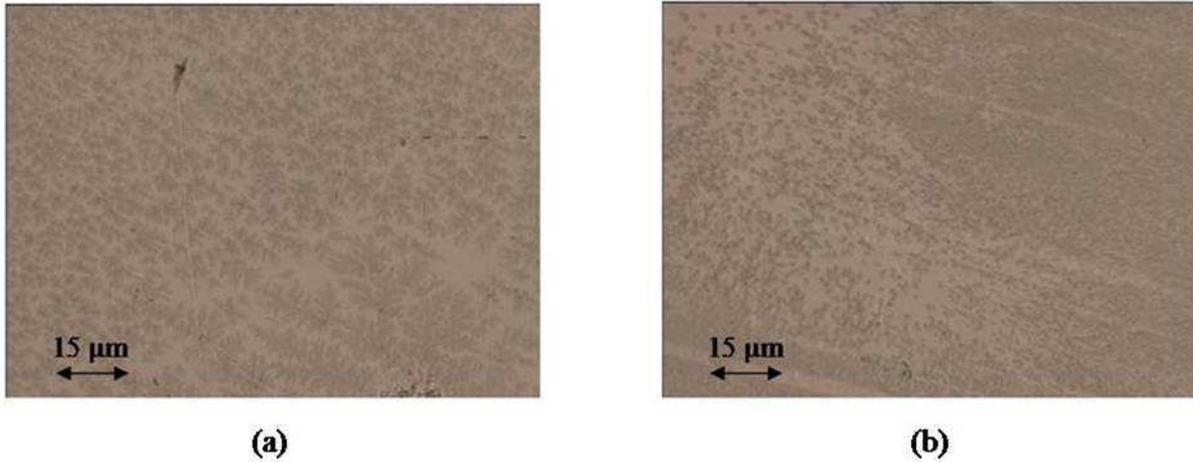


**Figures 75.a et b. Photographies du verre 84,15%  $\text{TeO}_2$  – 14,85%  $\text{WO}_3$  – 2%  $\text{SbO}_{1,5}$  : (a) avant poling ; (b) après poling ( $T = 295^{\circ}\text{C}$ ,  $U = 4,5 \text{ kV}$ ,  $\tau = 2 \text{ h}$ )**

Le noircissement de la surface des verres provient de la présence d'innombrables zones dendritiques réparties de façon inhomogène (figures 76.a et b). Ce noircissement disparaît après polissage de la surface sur une dizaine de  $\mu\text{m}$  de profondeur. C'est donc un phénomène essentiellement de surface.

Cet endommagement des verres après poling est susceptible d'engendrer une forte absorption et/ou diffusion de ces verres polés, et par conséquent de gêner les mesures optiques

(génération de seconde harmonique). Il semble alors primordial de vérifier le spectre de transmission ultraviolet – visible – proche infrarouge des verres polés pour confirmer la présence ou non d'absorption aux longueurs d'onde  $\lambda = 1064$  nm (fréquence fondamentale  $\omega$ ) et  $\lambda = 532$  nm (fréquence harmonique  $2\omega$ ).



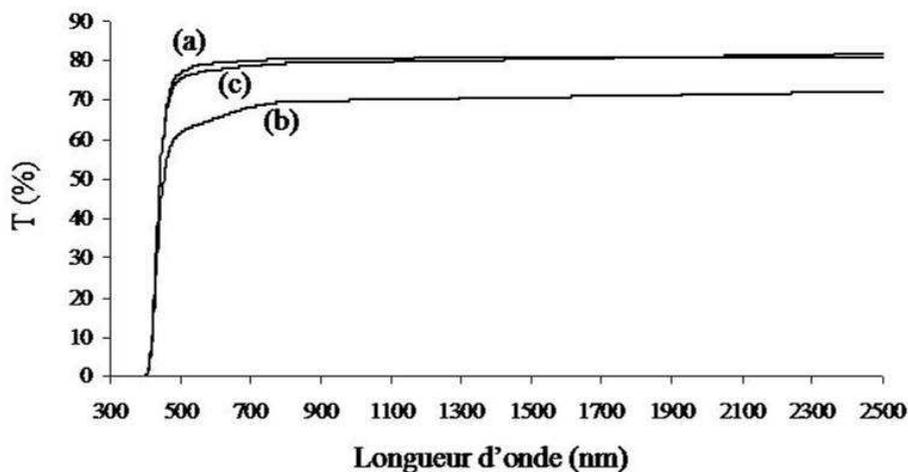
**Figures 76.a et b. Images en microscopie optique (objectif x 50) de l'endommagement des verres selon les conditions de poling thermique suivantes : (a)  $T = 265^{\circ}\text{C}$ ,  $U = 4,5$  kV,  $\tau = 8$  h ; (b)  $T = 295^{\circ}\text{C}$ ,  $U = 4,5$  kV,  $\tau = 2$  h**

## 2.2 Spectroscopie ultraviolet – visible – proche infrarouge

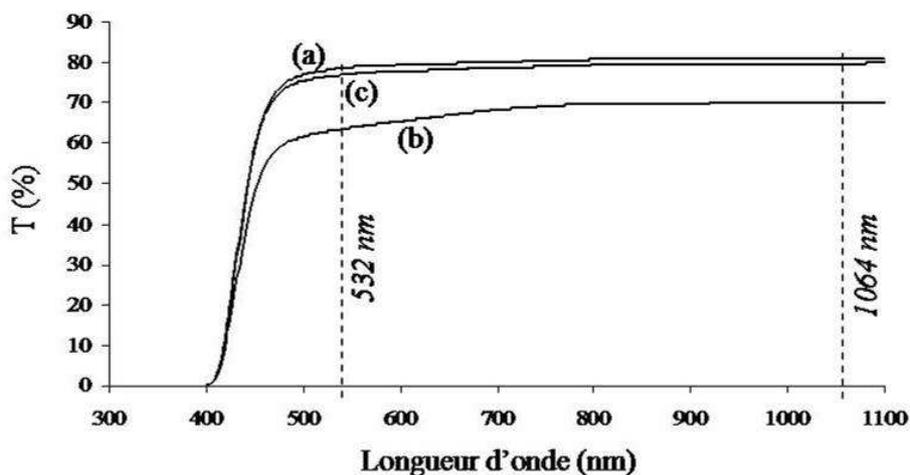
Les spectres de transmission ultraviolet – visible – proche infrarouge ont été enregistrés entre 300 et 2500 nm (figure 77). La figure 78 représente uniquement le domaine 300 – 1100 nm, englobant les deux longueurs d'onde caractéristiques de la génération de seconde harmonique, à savoir 532 et 1064 nm.

Le verre, avant le traitement de poling (spectre (a)), transmet dans une large gamme allant du visible au proche infrarouge. La très faible absorption à  $\lambda = 532$  nm et l'absence d'absorption à  $\lambda = 1064$  nm, fait de ce verre un matériau adapté aux mesures de génération de seconde harmonique. Le pourcentage maximal de transmission, autour de 80%, indique que l'indice de réfraction du verre est relativement élevé. Ceci est effectivement confirmé par les

mesures de réflexion à l'angle de Brewster (cf paragraphe 1.1 de ce chapitre), qui donnent un indice du verre à 1064 nm de  $2,087 \pm 0,001$  et à 532 nm de  $2,193 \pm 0,001$ .



**Figure 77. Spectres de transmission ultraviolet – visible – proche infrarouge du verre 84,15% TeO<sub>2</sub> – 14,85% WO<sub>3</sub> – 2% SbO<sub>1,5</sub> (500 µm d'épaisseur) : (a) avant poling ; (b)-(c) après poling (T = 295°C, U = 4,5 kV, τ = 2 h) respectivement avant et après polissage de la surface cathodique (20 µm)**

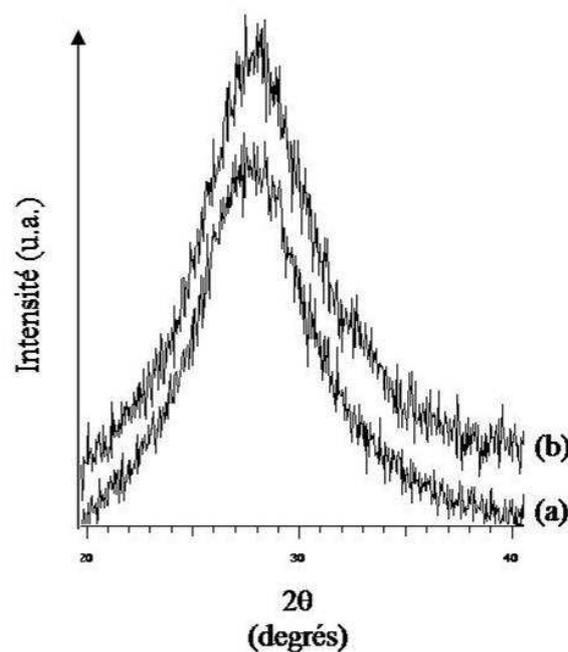


**Figure 78. Spectres de transmission ultraviolet – visible du verre 84,15% TeO<sub>2</sub> – 14,85% WO<sub>3</sub> – 2% SbO<sub>1,5</sub> (500 µm d'épaisseur) : (a) avant poling (500 µm) ; (b)-(c) après poling (T = 295°C, U = 4,5 kV, τ = 2 h) respectivement avant et après polissage de la surface cathodique (20 µm)**

Cependant, le verre ayant subi un traitement de poling à 295°C pendant 2 heures sous une tension de 4,5 kV (spectre (b)) présente une légère absorption et une forte diffusion. Ce phénomène est d'autant plus important que la température et le temps de poling sont élevés. Ces pertes par absorption et/ou par diffusion peuvent alors conduire à l'obtention de franges de Maker de mauvaise qualité et difficilement simulables. En revanche, une fois la surface endommagée repolie sur une dizaine de  $\mu\text{m}$  de profondeur et le noircissement totalement disparu, le verre polé (spectre (c)) retrouve les qualités optiques du verre originel.

### 2.3 Diffraction des rayons X

Nous avons vérifié le caractère amorphe de chaque verre polé par diffraction des rayons X. Ces mesures sont justifiées par certaines températures de poling qui sont relativement proches de la température de transition vitreuse du verre. Ainsi, la figure 79 présente les diagrammes de diffraction des rayons X du verre originel non traité et du verre polé à 300°C.



**Figure 79. Diagrammes de diffraction des rayons X sur pastille (a) avant poling et (b) après poling ( $T = 300^\circ\text{C}$ ,  $U = 4,5 \text{ kV}$ ,  $\tau = 1 \text{ h}$ )**

Aucune cristallisation n'a pu être observée à la surface (en contact avec l'anode comme avec la cathode lors du traitement de poling) des verres polés, quelques soient les conditions de poling.

## 2.4 Diffusion Raman

Les spectres de diffusion Raman du verre à l'étude avant et après traitement de poling thermique ( $T = 295^{\circ}\text{C}$ ,  $U = 4,5 \text{ kV}$ ,  $\tau = 2 \text{ heures}$ ) sont présentés sur les figures 80 et 81. Des spectres analogues sont obtenus quelques soient les conditions de poling.

Le spectre de diffusion Raman du verre originel 84,15%  $\text{TeO}_2$  – 14,85%  $\text{WO}_3$  – 2%  $\text{SbO}_{1,5}$  a été précédemment détaillé dans le paragraphe 4 du chapitre IV. Rappelons brièvement que ce spectre, très proche de celui du verre pur de  $\text{TeO}_2$  [150], présente trois bandes principales : la première, située vers  $450 \text{ cm}^{-1}$ , correspond aux vibrations symétriques des ponts simples  $\text{Te} - \text{O} - \text{Te}$ , la deuxième à  $650 \text{ cm}^{-1}$  est attribuée aux vibrations d'élongation des entités  $\text{TeO}_2$ , enfin la dernière située à  $930 \text{ cm}^{-1}$  est associée à la présence de  $\text{WO}_3$  et plus particulièrement aux vibrations d'élongation  $\text{W} = \text{O}$  [132, 139].

Les figures 80 et 81 ne montrent aucune différence significative entre le spectre du verre originel non polé et ceux des verres polés. Les spectres de chacune des faces des verres polés, l'une en contact avec l'anode et l'autre en contact avec la cathode lors du poling, sont identiques, quelques soient les conditions de poling (figure 80). La même observation peut être faite en ce qui concerne les spectres de la surface cathodique non repolie puis repolie sur une dizaine de  $\mu\text{m}$  (figure 81).

Une seule différence infime est à noter entre le spectre du verre non polé et ceux des verres polés, que l'enregistrement soit effectué côté anode ou côté cathode, avant polissage ou après polissage de la surface cathodique. Elle apparaît au niveau de l'épaule situé dans le

domaine  $700 - 800 \text{ cm}^{-1}$ , correspondant aux vibrations asymétriques des liaisons de fin de chaînes Te – O. L'intensité de l'épaulement semble avoir légèrement augmentée après poling.

Enfin, l'endommagement (noircissement) de la surface du verre en contact avec la cathode lors du poling n'entraîne aucune modification structurale du verre polé (figure 81).

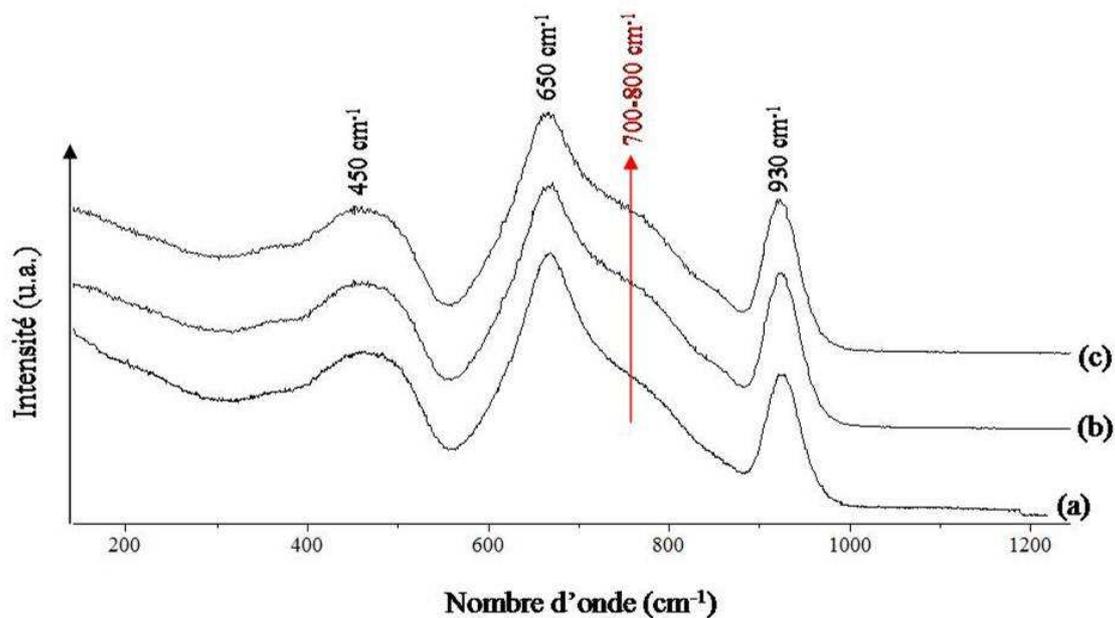


Figure 80. Spectres de diffusion Raman du verre 84,15% TeO<sub>2</sub> – 14,85% WO<sub>3</sub> – 2% SbO<sub>1,5</sub> enregistrés : (a) avant poling ; (b) et (c) après poling (T = 295°C, U = 4,5 kV, τ = 2h) du côté de l'anode et du côté de la cathode, respectivement

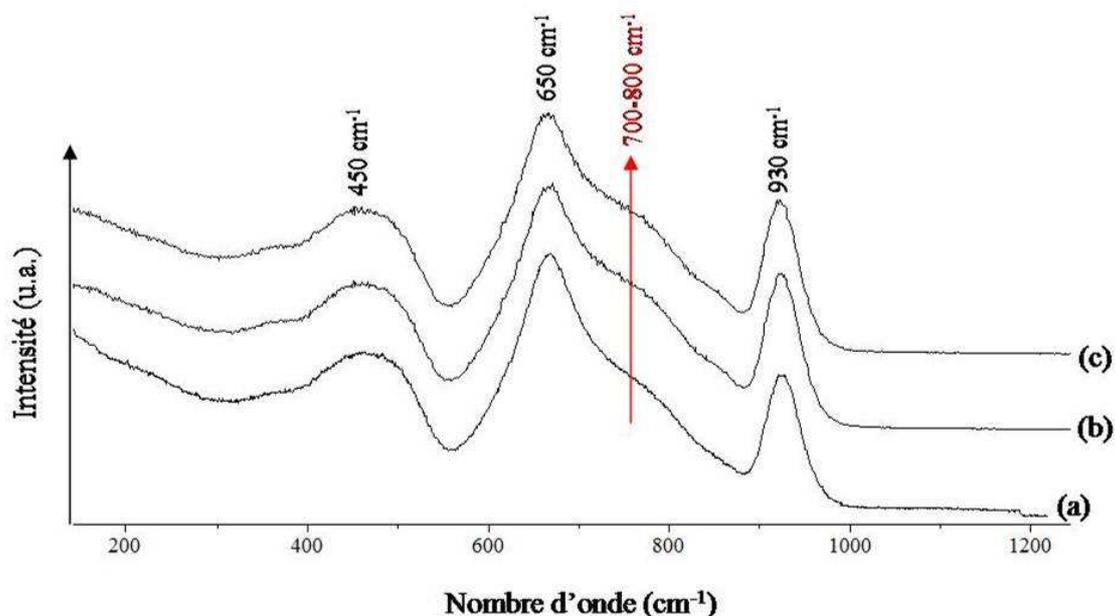


Figure 81. Spectres de diffusion Raman du verre 84,15% TeO<sub>2</sub> – 14,85% WO<sub>3</sub> – 2% SbO<sub>1,5</sub> enregistrés : (a) avant poling ; (b) et (c) après poling (T = 295°C, U = 4,5 kV, τ = 2h) du côté de la cathode, respectivement avant polissage et après repolissage (20 μm)

Ces résultats ne révèlent néanmoins aucune modification structurale significative induite par le poling thermique. Les unités principales constitutives du réseau vitreux,  $\text{TeO}_4$ , sont conservées, ce qui n'engendre de ce fait aucune rupture du réseau vitreux tellurite, seules les liaisons de fin de chaînes Te – O sont impliquées. Une possible réorientation des entités  $\text{TeO}_2$  pourrait alors se produire sous l'effet du champ électrique lors du traitement de poling, et proviendrait de la présence de la paire électronique libre  $5s^2$  sur l'atome de tellure  $\text{Te}^{\text{IV}}$ . Ce mécanisme pourrait ainsi contribuer au phénomène de génération de seconde harmonique dans les verres tellurites polés.

## 2.5 Microanalyse par spectrométrie des rayons X

Une origine possible de la génération de seconde harmonique dans les verres massiques polés thermiquement, est la migration d'impuretés cationiques mobiles, telles que  $\text{Na}^+$  ou  $\text{H}^+$  sous l'action du champ électrique extérieur lors du traitement de poling. L'impureté  $\text{Na}^+$  est généralement la plus citée dans la littérature [11, 36]. L'analyse de la composition chimique par microsonde électronique en mode WDS peut nous permettre de mettre en évidence le phénomène de migration d'impuretés cationiques au sein du verre polé 84,15%  $\text{TeO}_2$  – 14,85%  $\text{WO}_3$  – 2%  $\text{SbO}_{1,5}$ .

Des mesures ont été alors effectuées sur le verre avant poling puis après poling et plus particulièrement sur les deux surfaces, l'une en contact avec l'anode et l'autre en contact avec la cathode lors du traitement de poling mais également au niveau de la tranche de la pastille vitreuse, et ce pour différentes conditions de poling.

Il est important de rappeler que la microsonde électronique permet une analyse de surface puisque la profondeur de pénétration du faisceau de rayons X est de l'ordre de 1  $\mu\text{m}$ .

Par ailleurs, l'analyse des deux surfaces anodique et cathodique a été réalisée en déplaçant linéairement le faisceau de rayons X sur la surface du verre, selon un pas de focalisation de 200  $\mu\text{m}$  et une taille de faisceau de 10  $\mu\text{m}$  de diamètre. De la même manière, l'analyse à travers la tranche des échantillons a été réalisée selon un pas de 1  $\mu\text{m}$  pour une

focalisation proche de chaque surface et un pas de 20  $\mu\text{m}$  pour une focalisation au cœur du verre, avec une taille de faisceau de 1  $\mu\text{m}$  de diamètre. La limite de détection du sodium est, dans ces conditions, de 340 ppm, soit de 0,0340 % en masse, ou encore de 0,085 % atomique.

Avant de réaliser des mesures sur les verres polés, une analyse préliminaire sur le verre non polé s'est avérée nécessaire afin de vérifier la similitude entre les valeurs mesurées et les valeurs théoriques calculées. Les résultats sont donnés dans le tableau 21 ci-dessous.

<b>Verre</b> <b>84,15% TeO<sub>2</sub> – 14,85% WO<sub>3</sub> – 2% SbO<sub>1,5</sub></b>	<b>Atomes présents dans le verre</b> <b>(% atomique)</b>		
	<b>Te</b>	<b>O</b>	<b>W</b>
<b>Composition calculée</b>	27,0 (1)	68,2 (1)	4,8 (1)
<b>Composition analysée</b>	27,2 (2)	68,2 (6)	4,6 (2)

**Tableau 21. Pourcentages des différents atomes constituant le verre 84,15% TeO<sub>2</sub> – 14,85% WO<sub>3</sub> – 2% SbO<sub>1,5</sub>, obtenus par le calcul et par analyse par microsonde électronique en mode WDS (les écarts types sont donnés entre parenthèses)**

Compte tenu de l'erreur de mesure, la composition obtenue par analyse est en bon accord avec la composition théorique souhaitée.

Les mesures réalisées sur les deux surfaces anodique et cathodique du verre polé, pour différentes conditions de poling, sont répertoriées dans le tableau 22. Les valeurs données dans ce tableau représentent des valeurs moyennes. Il est important de souligner que le pourcentage de chaque atome en présence n'a montré aucune variation à travers la surface anodique et la surface cathodique, ce qui prouve que le verre est relativement bien homogène.

Les valeurs du pourcentage atomique de sodium mesuré sur les surfaces (tableau 22) mais également au niveau de la tranche du verre (figures 82 et 83), sont enclines à de fortes imprécisions compte tenu de la faible quantité de sodium présente dans le verre.

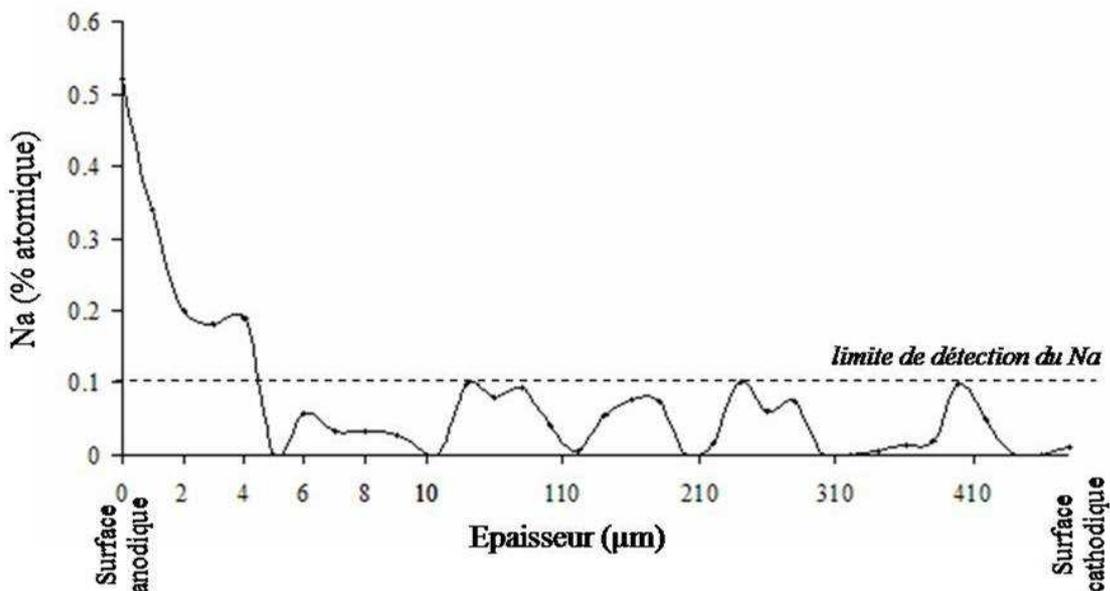
Conditions de Poling		Atomes (% atomique)							
		Anode				Cathode			
		Te	O	W	Na	Te	O	W	Na
<b>Avant poling</b>		27,2 (2)	68,2 (6)	4,6 (2)	0,00 (5) 0 ppm	27,2 (2)	68,2 (6)	4,6 (2)	0,00 (5) 0 ppm
<b>Après poling</b>	250°C 8 h 4.5 kV	27,0 (2)	67,9 (6)	4,5 (2)	0,52 (5) 2130ppm	27,2 (2)	68,2 (6)	4,6 (2)	0,01 (5) 19 ppm
	265°C 4 h 4.5 kV	27,1 (2)	68,0 (6)	4,4 (2)	0,47 (5) 1860ppm	27,4 (2)	68,1 (6)	4,5 (2)	0,06 (5) 250 ppm
	295°C 30 min 4.5 kV	27,1 (2)	68,0 (6)	4,5 (2)	0,44 (5) 1820ppm	27,3 (2)	68,2 (6)	4,5 (2)	0,02 (5) 92 ppm
	295°C 2 h 4.5 kV	26,9 (2)	68,0 (6)	4,6 (2)	0,45 (5) 1820ppm	27,3 (2)	68,1 (6)	4,5 (2)	0,02 (5) 80 ppm

**Tableau 22. Pourcentages des différents atomes présents sur la surface en contact avec l'anode et celle en contact avec la cathode du verre polé 84,15% TeO<sub>2</sub> – 14,85% WO<sub>3</sub> – 2% SbO<sub>1,5</sub>, pour différentes conditions de poling (les écarts types sont donnés entre parenthèses)**

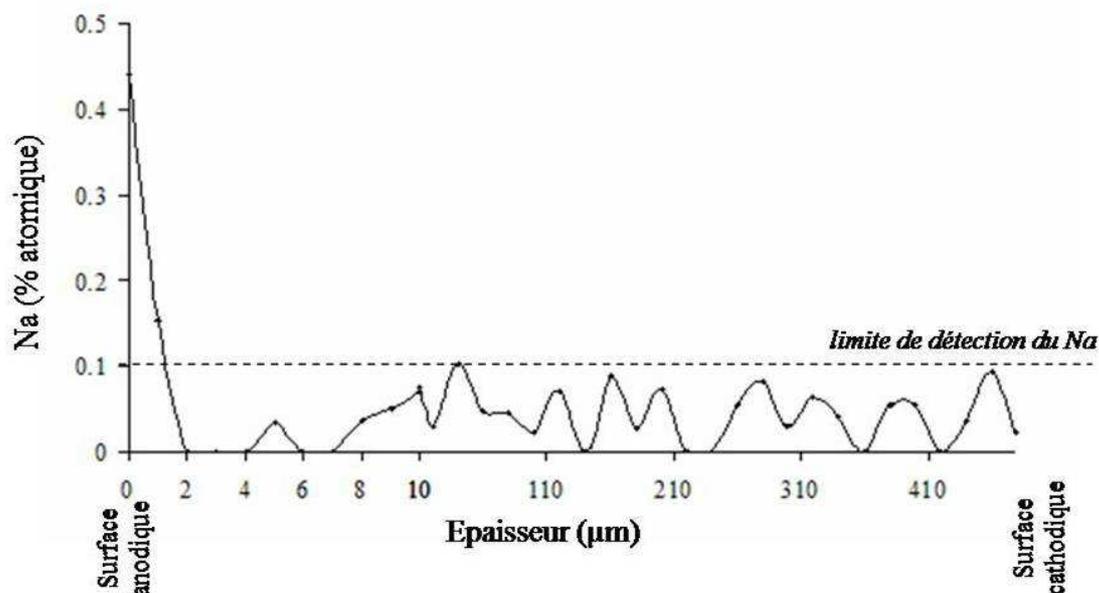
Les résultats du tableau 22 ne permettent d'observer aucune modification notable de la composition chimique du verre après le traitement de poling. Il apparaît cependant une concentration non négligeable de sodium sur la surface anodique, de l'ordre de 2000 ppm, et ce pour tous les verres polés analysés quelques soient les conditions de poling. La présence de sodium est observée seulement sur la surface en contact avec l'anode, le pourcentage atomique étant supérieur à la limite de détection du sodium, soit de 340 ppm, alors que le pourcentage atomique de sodium relevé sur la surface en contact avec la cathode reste

confondu avec le bruit de fond. Enfin, la concentration de sodium évolue peu avec les différentes conditions de poling. On peut remarquer toutefois que le sodium est d'autant plus présent que le temps de poling est long.

Les figures 82 et 83 présentent l'évolution de la concentration en sodium à travers la tranche du verre, de la surface anodique vers la surface cathodique, dans le cas de deux conditions de poling extrêmes :  $T = 250^{\circ}\text{C}$ ,  $U = 4.5\text{ kV}$ ,  $\tau = 8\text{ heures}$  (figure 82) et  $T = 295^{\circ}\text{C}$ ,  $U = 4.5\text{ kV}$ ,  $\tau = 30\text{ minutes}$  (figure 83).



**Figure 82. Courbe d'évolution du pourcentage atomique de sodium à travers la tranche du verre polé ( $T = 250^{\circ}\text{C}$ ,  $U = 4.5\text{ kV}$ ,  $\tau = 8\text{ h}$ )**



**Figure 83. Courbe d'évolution du pourcentage atomique de sodium à travers la tranche du verre polé ( $T = 295^{\circ}\text{C}$ ,  $U = 4.5 \text{ kV}$ ,  $\tau = 30 \text{ min}$ )**

Le profil des concentrations des éléments prépondérants, à savoir le tellure, l'oxygène et le tungstène, au niveau de la tranche du verre polé a également été réalisé mais ne figure pas sur les courbes précédentes car les concentrations n'évoluent pratiquement pas à travers l'épaisseur du verre. La composition molaire du verre  $84,15\% \text{ TeO}_2 - 14,85\% \text{ WO}_3 - 2\% \text{ SbO}_{1,5}$  est donc parfaitement homogène en surface mais également en volume.

Plus particulièrement, la concentration en sodium, conséquente en surface anodique, chute après seulement quelques  $\mu\text{m}$  de profondeur. En effet, le sodium est pratiquement négligeable au delà d'une profondeur de  $2 \mu\text{m}$  sous la surface anodique pour le verre polé à  $295^{\circ}\text{C}$  pendant 30 minutes et au delà d'une profondeur de  $5 \mu\text{m}$  pour le verre polé à  $250^{\circ}\text{C}$  pendant 8 heures.

Le sodium présent en surface anodique a vraisemblablement diffusé depuis la plaque de borosilicate (utilisée lors du traitement de poling) vers la surface en contact avec l'anode. Il semble alors s'accumuler à l'extrême surface anodique sans diffuser à l'intérieur du verre polé.

L'ensemble de ces résultats obtenus par microsonde électronique met clairement en évidence l'injection de sodium dans le verre polé à l'extrême surface anodique, par l'intermédiaire de la plaque de borosilicate (intercalée entre l'anode et le verre lors du traitement de poling), mais ne permet pas d'observer une migration des charges  $\text{Na}^+$  à travers l'épaisseur du verre polé. Cette constatation appuie ce qui a été précédemment observé dans d'autres verres tellurites [76, 77, 82].

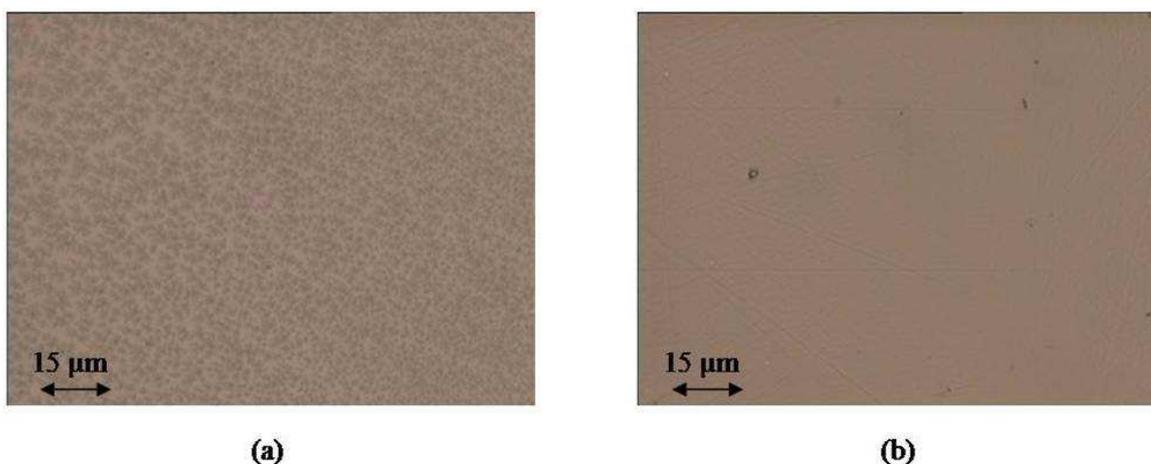
### **3 Evolution du signal de seconde harmonique au sein des verres polés en fonction du polissage**

#### **3.1 Polissage de la surface cathodique**

Il a été observé par microscopie optique (cf paragraphe 2.1 de ce chapitre) que, certains verres polés à haute température ( $T = 295^\circ\text{C}$ ,  $\tau = 2$  heures et  $T = 300^\circ\text{C}$ ,  $\tau = 1$  heure) ou pendant un temps très long ( $\tau \geq 4$  heures), ont subi un endommagement de la surface en contact avec la cathode lors du traitement de poling. Cet endommagement, qui consiste en un noircissement irrégulier de la surface, entraîne un phénomène d'absorption et/ou de diffusion au sein de ces verres polés, qui peut réduire la qualité des franges de Maker obtenues.

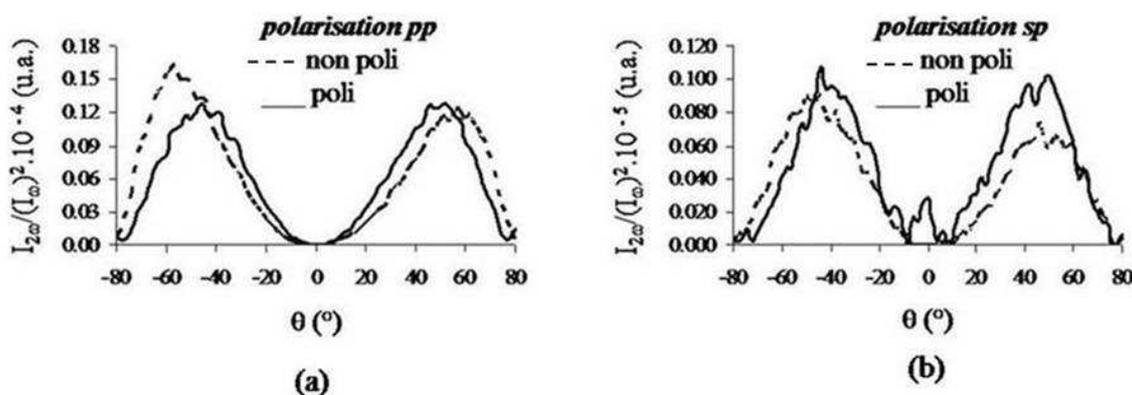
Or, le signal semble s'observer dans une zone relativement étroite (quelques  $\mu\text{m}$ ) du côté de la surface anodique, à l'image de celui observé pour l'ensemble des verres polés thermiquement étudiés jusqu'ici. Il serait par conséquent intéressant de polir légèrement la surface cathodique jusqu'à enlever complètement la zone noircie, puis de remesurer le signal de seconde harmonique, dépourvu du facteur d'absorption et/ou de diffusion.

Les tests ont été effectués pour une seule condition de poling :  $T = 295^\circ\text{C}$ ,  $U = 4,5$  kV,  $\tau = 2$  heures. Un polissage de la surface cathodique sur  $5 \mu\text{m}$  de profondeur suffit à faire disparaître la couche noircie. Les images microscopiques, présentées sur les figures 84.a et b illustrent l'effet du polissage.



**Figures 84.a et b. Images en microscopie optique (objectif x 50) du verre 84,15% TeO<sub>2</sub> – 14,85% WO<sub>3</sub> – 2% SbO<sub>1,5</sub> polé (T = 295°C, U = 4,5 kV, τ = 2 h), (a) avant polissage, (b) après polissage de la surface cathodique (sur 5 μm de profondeur)**

Les franges de Maker expérimentales du verre polé avant et après polissage sont présentées sur les figures 85.a et b.



**Figures 85.a et b. Franges de Maker expérimentales du verre 84,15% TeO<sub>2</sub> – 14,85% WO<sub>3</sub> – 2% SbO<sub>1,5</sub> polé (T = 295°C, U = 4,5 kV, τ = 2 h), selon une polarisation (a) pp et (b) sp, en fonction du polissage de la surface cathodique**

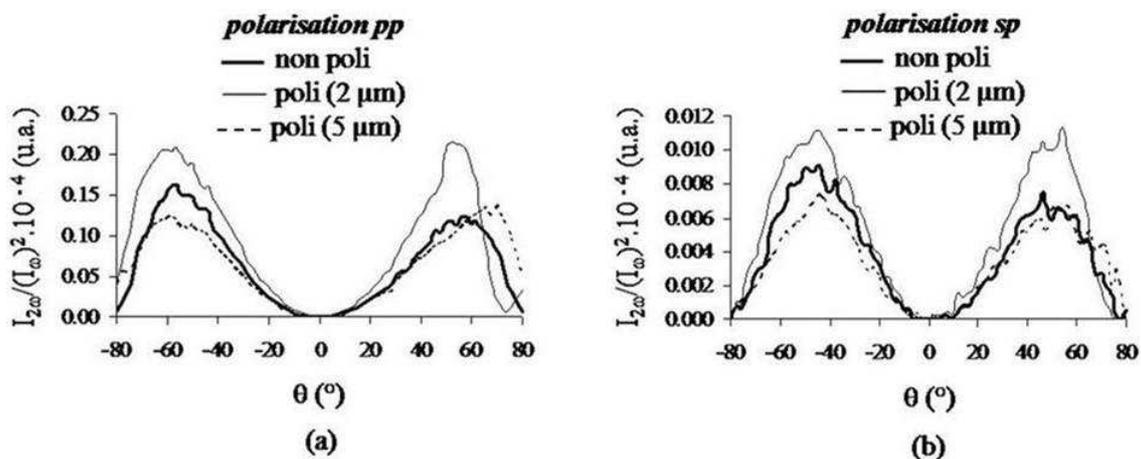
Le verre polé non repoli, dont la surface cathodique est noircie, présente des franges de Maker asymétriques, caractéristiques d'un phénomène de diffusion au sein du verre polé. En revanche, le même verre polé, après avoir subi un polissage de la surface cathodique

endommagée, montre des franges de Maker corrigées du facteur diffusion, qui sont de ce fait nettement plus symétriques et donc plus facilement exploitables. L'intensité du signal de seconde harmonique n'est cependant pas modifiée, ce qui n'engendre pas de différence significative sur les valeurs du coefficient non linéaire d'ordre deux  $d_{33}$  et de l'épaisseur de la zone non linéaire  $L$ .

### 3.2 Polissage de la surface anodique

Un polissage progressif de la surface anodique a été réalisé dans le but de confirmer la localisation de la zone non linéaire dans le verre polé, au sein de laquelle le signal de seconde harmonique est exclusivement obtenu.

Les figures 86.a et b montrent les franges de Maker du verre polé ( $T = 280^\circ\text{C}$ ,  $U = 4,5$  kV,  $\tau = 1$  heure) avant polissage et après polissage de la surface anodique sur  $2\ \mu\text{m}$  de profondeur puis sur  $5\ \mu\text{m}$  de profondeur.



**Figures 86.a et b. Franges de Maker expérimentales du verre 84,15%  $\text{TeO}_2$  – 14,85%  $\text{WO}_3$  – 2%  $\text{SbO}_{1,5}$  polé ( $T = 280^\circ\text{C}$ ,  $U = 4,5$  kV,  $\tau = 1$  h), selon une polarisation (a) pp et (b) sp, en fonction du polissage de la surface anodique**

Les figures 86.a et b révèlent une évolution de l'intensité du signal de seconde harmonique en fonction de la profondeur de polissage de la surface anodique. En effet, le

signal augmente légèrement après un polissage sur 2  $\mu\text{m}$  de profondeur. Puis, pour un polissage plus important de la surface anodique (5  $\mu\text{m}$ ), le signal décroît jusqu'à disparaître totalement pour un polissage sur 12  $\mu\text{m}$  de profondeur. Par conséquent, la non linéarité de second ordre apparaît seulement dans une zone relativement étroite proche de la surface en contact avec l'anode lors du traitement de poling.

Ce résultat concorde avec ceux présentés dans le tableau 20 du paragraphe 1.2, à savoir que la zone non linéaire est limitée à quelques  $\mu\text{m}$  d'épaisseur (12  $\mu\text{m}$  pour les mêmes conditions de poling :  $T = 280^\circ\text{C}$ ,  $U = 4,5 \text{ kV}$ ,  $\tau = 1 \text{ heure}$ ) et se trouve du côté de la surface anodique.

## **4 Génération de seconde harmonique au sein des vitrocéramiques**

### **4.1 Introduction et rappel**

Nous avons montré en début de ce chapitre, qu'il est possible de générer un signal de seconde harmonique non négligeable au sein du verre 84,15%  $\text{TeO}_2$  – 14,85%  $\text{WO}_3$  – 2%  $\text{SbO}_{1,5}$  polé thermiquement pour une large gamme de températures et de temps de poling.

Or, l'étude bibliographique [13, 14, 17, 92, 97, 101] a permis de découvrir une technique, autre que le poling, engendrant également des propriétés de doublage de fréquence. Cette technique consiste à faire cristalliser au sein d'une matrice vitreuse transparente des particules d'une phase non centrosymétrique par l'intermédiaire de traitements thermiques adaptés. Cette technique permettrait ainsi de briser la centrosymétrie du verre et d'observer le phénomène de génération de seconde harmonique. Par ailleurs, une combinaison d'une cristallisation et d'un traitement de poling thermique devrait permettre d'accroître le signal de seconde harmonique [15, 16, 18, 91].

Nous nous sommes donc intéressés aux propriétés de doublage de fréquence au sein de certaines vitrocéramiques 84,15%  $\text{TeO}_2$  – 14,85%  $\text{WO}_3$  – 2%  $\text{SbO}_{1,5}$ . Leurs études préliminaires ont révélé la présence de deux variétés cristallines non centrosymétriques de  $\text{TeO}_2$ , à savoir  $\text{TeO}_2 \alpha$  et  $\text{TeO}_2 \gamma$ . Cette dernière est d'autant plus intéressante qu'elle présente à l'état pulvérisé, un signal de seconde harmonique environ 100 fois plus élevé que celui de la phase  $\text{TeO}_2 \alpha$ , soit de l'ordre de 6 % de celui de la poudre de  $\text{LiNbO}_3$ .

Les vitrocéramiques retenues pour cette étude (traitements thermiques inscrits entre parenthèses) sont les suivants :

- TT1 (360°C pendant 160 heures),
- TT3 (380°C pendant 10 heures),
- TT6 (345°C pendant 120 heures puis 355°C pendant 120 heures),
- TT7 (345°C pendant 1 heure puis 355°C pendant 360 heures),
- TT10 (345°C pendant 24 heures puis 400°C pendant 1 heure).

Ces vitrocéramiques ont été judicieusement choisies pour la raison majeure qu'elles contiennent toutes, excepté TT6, des particules cristallisées de  $\text{TeO}_2 \gamma$  (TT1 et TT10) ou de  $\text{TeO}_2 \alpha$  (TT3 et TT7). La cristallisation s'effectue essentiellement en surface et les particules, plus ou moins nombreuses selon le traitement thermique appliqué, sont réparties de façon homogène.

La comparaison du signal de seconde harmonique entre le verre et les vitrocéramiques, après un même traitement de poling optimal ( $T = 280^\circ\text{C}$ ,  $U = 4,5 \text{ kV}$ ,  $\tau = 1 \text{ heure}$ ), devrait permettre de mettre en évidence l'effet de cristallisation sur les propriétés de doublage de fréquence.

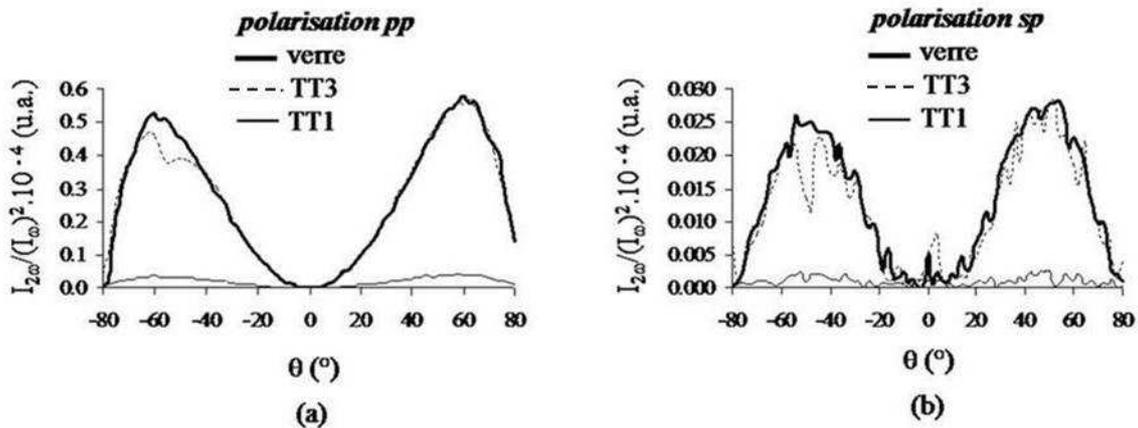
La comparaison du signal de seconde harmonique entre les différentes vitrocéramiques polées devrait permettre de définir le rôle de chaque phase cristalline sur la génération de seconde harmonique.

## 4.2 Résultats

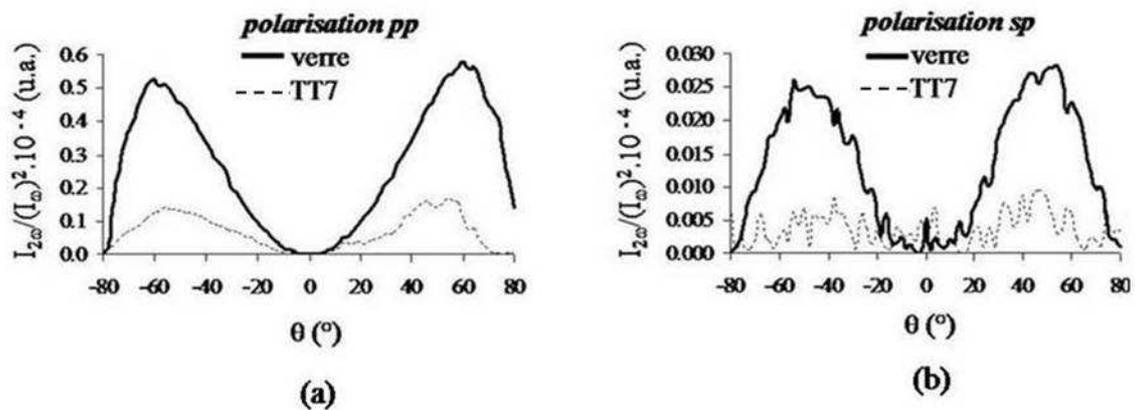
Des tests en génération de seconde harmonique ont été réalisés sur les vitrocéramiques sans traitement de poling thermique préalable. Il s'avère qu'aucun signal n'a été généré, ce qui signifie que, suivant les traitements thermiques appliqués, la cristallisation reste insuffisante pour pouvoir rompre l'isotropie du verre et engendrer du doublage de fréquence. L'absence de signal peut s'expliquer par le fait que les verres sont recristallisés partiellement, puisque les particules apparaissent uniquement en surface et non en volume.

En revanche, les vitrocéramiques présentent toutes, après avoir subies un traitement de poling thermique dans les conditions optimales ( $T = 280^\circ\text{C}$ ,  $U = 4,5 \text{ kV}$ ,  $\tau = 1 \text{ heure}$ ), un signal de seconde harmonique plus ou moins intense.

Les figures 87.a et b et 88.a et b montrent les franges de Maker expérimentales de certaines vitrocéramiques polées et celle du verre original polé de référence. Toutes les vitrocéramiques ne sont pas représentées sur ces figures pour une simple question de lisibilité des courbes.



**Figures 87.a et b. Franges de Maker expérimentales des vitrocéramiques 84,15%  $\text{TeO}_2$  – 14,85%  $\text{WO}_3$  – 2%  $\text{SbO}_{1,5}$  (traitements thermiques à un seul palier) polé ( $T = 280^\circ\text{C}$ ,  $U = 4,5 \text{ kV}$ ,  $\tau = 1 \text{ h}$ ), selon une polarisation (a) pp et (b) sp**



**Figures 88.a et b. Franges de Maker expérimentales des vitrocéramiques 84,15% TeO<sub>2</sub> – 14,85% WO<sub>3</sub> – 2% SbO<sub>1,5</sub> (traitements thermiques à deux paliers) polé (T = 280°C, U = 4,5 kV,  $\tau$  = 1 h), selon une polarisation (a) pp et (b) sp**

Au vu de ces résultats, aucune évolution cohérente de l'intensité du signal de seconde harmonique n'est dégagée en fonction du traitement thermique appliqué. Le signal de seconde harmonique mesuré pour la vitrocéramique polée TT3 dont le traitement thermique a été réalisé à haute température, est relativement intense, comparable au plus fort signal enregistré sur les verres polés pour la condition de poling particulière : T = 280°C, U = 4,5 kV,  $\tau$  = 1 heure (figures 87.a et b). Les vitrocéramiques TT1, TT6 et TT7, dont le traitement thermique a été réalisé à plus basse température, présentent quasiment les mêmes franges de Maker (figures 87.a et b pour TT1 et figures 88.a et b pour TT7). Le signal de seconde harmonique mesuré est beaucoup moins intense, de même ordre de grandeur que celui observé pour l'ensemble des verres polés précédemment, donnant un coefficient non linéaire d'ordre deux  $d_{33}$  autour de 0,4 pm/V.

La vitrocéramique TT10 présente un fluage important et un nombre de fissures trop élevé pour pouvoir être étudié en génération de seconde harmonique

De toute évidence, ces résultats indiquent clairement que la cristallisation au sein de ces verres n'a aucun effet sur l'intensité du signal de seconde harmonique obtenu et que la génération de seconde harmonique est due au traitement de poling thermique appliqué sur les verres.

Une cristallisation exclusivement de particules de la phase non centrosymétrique  $\text{TeO}_2$   $\gamma$ , qui présente des performances non linéaires de seconde ordre élevées, a pourtant été obtenue pour deux vitrocéramiques TT1 et TT10. La quantité de cristallites ne semble pas être suffisante pour pouvoir amplifier le signal de seconde harmonique

## 5 Discussion – conclusion

### 5.1 Discussion

Le verre 84,15%  $\text{TeO}_2$  – 14,85%  $\text{WO}_3$  – 2%  $\text{SbO}_{1,5}$  polé thermiquement présente des coefficients non linéaires d'ordre deux  $d_{33}$  significatifs, quelques soient les conditions de poling appliquées. Cette non linéarité de second ordre apparue dans ce verre polé était certes prévisible du fait de l'existence d'une forte susceptibilité non linéaire d'ordre trois  $\chi^{(3)}$  pour une composition voisine 90%  $\text{TeO}_2$  – 10%  $\text{WO}_3$  [110] et d'une forte susceptibilité non linéaire d'ordre deux  $\chi^{(2)}$  ( $\chi^{(2)} = 2 d_{33}$ ) précédemment mesurée sur la composition molaire 80%  $\text{TeO}_2$  – 20%  $\text{WO}_3$  [76].

Dans un premier temps, de nombreuses mesures de génération de seconde harmonique ont été effectuées pour différents temps et températures de poling dans le but d'optimiser le coefficient non linéaire d'ordre deux  $d_{33}$ . Il s'avère que les plus forts  $d_{33}$  mesurés, de l'ordre de 0,75 pm/V, sont obtenus pour les conditions de poling suivantes (température voisine de 50°C en dessous de  $T_g$  et temps assez long de 1 ou 2 heures) :  $T = 280^\circ\text{C}$ ,  $U = 4,5$  kV,  $\tau = 1$  ou 2 heures et  $T = 300^\circ\text{C}$ ,  $U = 4,5$  kV,  $\tau = 1$  heure. L'épaisseur de la zone non linéaire correspondante est importante car supérieure à 10  $\mu\text{m}$  et se situe du côté de la surface en contact avec l'anode lors du traitement de poling. Ce résultat est confirmé par une analyse approfondie du signal de seconde harmonique en fonction de la profondeur de polissage de la surface anodique.

D'une manière générale, les valeurs du coefficient non linéaire d'ordre deux  $d_{33}$  augmentent avec le temps de poling mais pour des temps courts ( $\tau \leq 2$  heures) puis diminuent

pour des temps plus longs ( $\tau = 4$  ou 8 heures), alors que l'épaisseur de la zone non linéaire  $L$  devient plus importante et peut atteindre jusqu'à  $17 \mu\text{m} \pm$  deux longueurs de cohérence  $L_c$ , c'est-à-dire  $\pm 5 \mu\text{m}$ .

Dans un deuxième temps, différentes caractérisations ont été réalisées sur les verres polés, aboutissant aux conclusions suivantes :

- Aucune modification structurale significative due au traitement de poling thermique n'a été observée par diffusion Raman. Seules les liaisons de fin de chaînes  $\text{Te} - \text{O}$  pourraient être affectées, ce qui peut laisser supposer une éventuelle implication de la réorientation des entités  $\text{TeO}_4$  dans le phénomène de génération de seconde harmonique sans en être pour autant l'origine prépondérante.

- En revanche, l'analyse par microsonde électronique a permis de mettre en évidence le phénomène d'injection d'ions sodium  $\text{Na}^+$ , par l'intermédiaire de la plaque de borosilicate utilisée lors du traitement de poling, sur la surface du verre polé en contact avec l'anode. La concentration des ions sodium en extrême surface anodique, de l'ordre de 2000 ppm, soit de 0,5% en atomes, est d'autant plus importante que le temps de poling est long. Néanmoins, le phénomène de migration de charges,  $\text{Na}^+$ , de la surface anodique vers la surface cathodique, qui représente le mécanisme le plus souvent impliqué dans la génération de seconde harmonique au sein des verres polés [11, 36], n'a pu être observé par cette technique. En effet, la microsonde électronique en mode WDS présente une sensibilité de détection des éléments en présence, de l'ordre de plusieurs centaines de ppm. Or, à peine une centaine de ppm d'impuretés cationiques suffisent à engendrer une non linéarité de second ordre au sein des verres polés de silice [41, 172, 174]. Il serait alors intéressant d'analyser le verre étudié polé par l'intermédiaire de techniques permettant de détecter de faibles quantités (quelques ppm), ou de techniques apportant des informations complémentaires sur l'action du traitement de poling sur les surfaces anodiques des verres, telles que la spectroscopie de masse et des ions secondaires (SIMS).

Dans un troisième temps, des mesures du signal de seconde harmonique en fonction du temps à température ambiante révèlent une diminution conséquente de l'intensité du signal

seulement quelques jours après le traitement de poling et une disparition totale du signal en moins de deux mois. Le temps de relaxation de l'intensité du signal de seconde harmonique du verre polé est extrêmement court, ce résultat ayant déjà été observé au sein de verres polés du même système  $\text{TeO}_2 - \text{WO}_3$  [76, 77]. Ceci pourrait être expliqué par la diffusion, avec le temps, des ions sodium  $\text{Na}^+$  présents à l'extrême surface anodique, à l'intérieur du verre. En effet, le mécanisme prépondérant à l'origine de la génération de seconde harmonique dans les verres du système  $\text{TeO}_2 - \text{WO}_3$  semble être la migration d'impuretés cationiques lors du traitement de poling sous champ électrique. La non linéarité de second ordre proviendrait alors essentiellement du couplage entre la susceptibilité non linéaire d'ordre trois et le champ électrostatique interne  $E_{\text{int}}$  [35, 36]. Ainsi, si les ions  $\text{Na}^+$  diffusent à l'intérieur du verre, le champ électrique créé en surface anodique s'estompe peu à peu jusqu'à s'annuler totalement une fois la surface anodique dépourvue en  $\text{Na}^+$ . La susceptibilité non linéaire d'ordre deux, étroitement liée au champ interne  $E_{\text{int}}$ , s'annule également. Dans le cas du verre étudié, la diffusion semble être très rapide du fait d'un temps de relaxation de l'intensité du signal de seconde harmonique relativement court.

Dans un quatrième temps, un signal de seconde harmonique a bien été généré au sein des vitrocéramiques quelque soit le traitement thermique appliqué. Cependant, l'origine de la génération de seconde harmonique au sein de ces vitrocéramiques semble provenir, comme pour le verre non traité, de l'application préalable d'un traitement de poling thermique. L'effet de la cristallisation semble être inexistant certainement en raison d'une trop faible présence des particules cristallisées concentrées en surface.

Enfin, le noircissement de la surface cathodique du verre ayant subi un traitement de poling à haute température ou pendant un temps très long, reste un phénomène à élucider. Cette coloration peut être gênante pour les mesures du signal de seconde harmonique puisque, comme nous l'avons montré par spectroscopie ultraviolet – visible – proche infrarouge, elle amène à un phénomène d'absorption et de diffusion. La qualité des franges de Maker est d'ailleurs nettement meilleure après un polissage de la surface cathodique. Il serait par conséquent intéressant de réaliser une analyse par spectroscopie de photoélectrons X (XPS) pour vérifier si ce noircissement ne serait pas dû à une réduction du tungstène qui entraînerait alors un changement de degré d'oxydation de celui-ci.

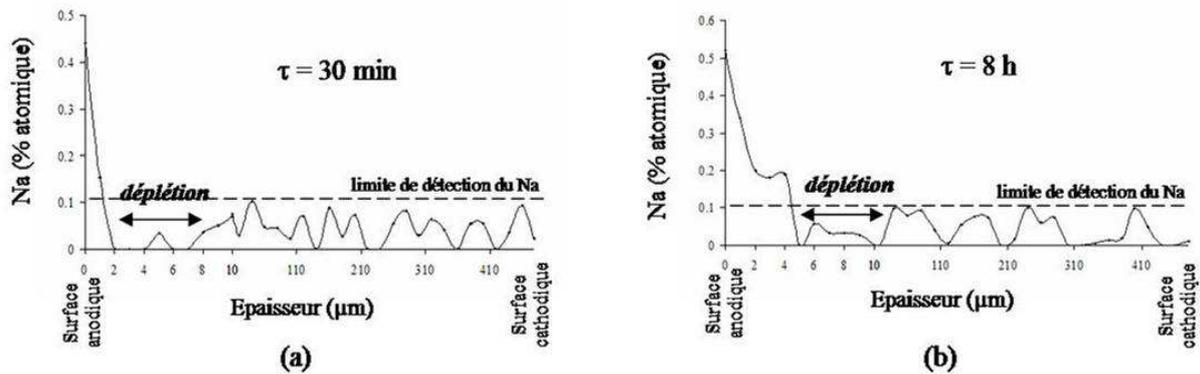
## 5.2 Conclusions hypothétiques sur l'origine de la génération de seconde harmonique

Classiquement, la génération de seconde harmonique dans les verres oxydes polés thermiquement provient de la migration de charges, phénomène essentiellement étudié au sein des verre de silice [11, 36, 41, 42, 45, 172, 174]. La formation de la zone non linéaire de second ordre serait étroitement liée au mécanisme de migration d'impuretés cationiques, telles les ions sodium  $\text{Na}^+$ , de la surface anodique vers la surface cathodique, créant ainsi une région de déplétion à l'anode. Il a été démontré que seulement quelques dizaines de ppm suffisent à engendrer ce phénomène.

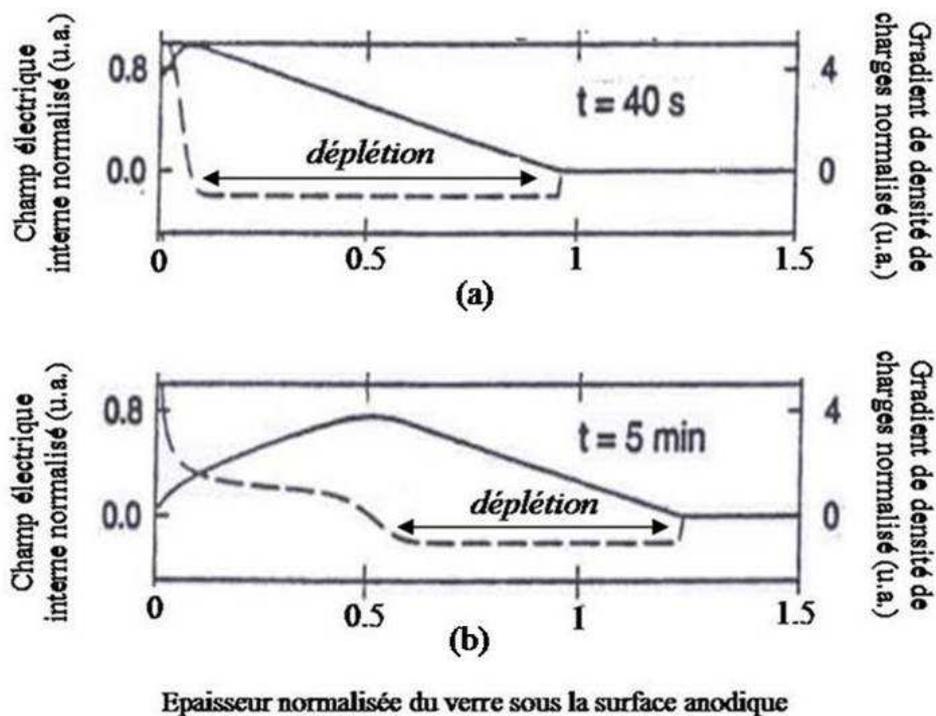
Le mécanisme à l'origine de la génération de seconde harmonique au sein des verres tellurites est toujours très discuté. Il apparaît dans cette étude que le mécanisme pour les verres tellurites est beaucoup plus complexe que celui pour les verres de silice. En effet, grâce à l'analyse par microsonde électronique du verre étudié polé, le mécanisme le plus cohérent semble être orienté vers l'injection de charges cationiques en surface anodique du verre polé, couplée à une possible migration d'impuretés cationiques vers la surface cathodique.

Plus précisément, dans un premier temps, des ions sodium  $\text{Na}^+$  diffusent depuis la plaque de borosilicate, insérée entre l'anode et le verre lors du poling, vers la surface du verre polé. Ces ions s'accumulent ensuite à l'extrême surface anodique. La quantité de  $\text{Na}^+$  injectée et accumulée en surface est d'autant plus importante que le temps de poling est long. Dans un deuxième temps, une éventuelle migration d'impuretés cationiques, telles  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Li}^+$  ou  $\text{K}^+$ , initialement présentes dans le verre, s'effectuerait à travers l'épaisseur du verre de la surface anodique vers la surface cathodique. Cette migration de charges créerait alors une région de déplétion formée sous la surface anodique. Il a été effectivement prouvé lors de travaux précédents [111] qu'un verre oxyde élaboré à partir de produits de grande pureté, possède malgré tout des impuretés cationiques de type  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Li}^+$  ... en quantité de l'ordre d'une centaine de ppm. C'est pourquoi il est impossible d'observer en microsonde électronique cette migration de charges puisque la sensibilité de détection du sodium est de 340 ppm.

Cependant, au regard des résultats de l'analyse par microsonde électronique, les évolutions du pourcentage atomique du sodium à travers l'épaisseur du verre polé pour deux conditions de poling extrêmes (figures 89.a et b), ressemblent à celles proposées par Alley et al [45] pour un verre de silice. Des phénomènes similaires apparaissent au sein de ce type de verre, à la différence près que les charges injectées en surface anodique sont des ions  $H^+$  et que la migration de charges vers la surface cathodique concerne des impuretés cationiques et essentiellement les ions sodium (figures 90.a et b).



Figures 89.a et b. Evolution du pourcentage atomique de sodium à travers l'épaisseur du verre étudié 84,15% TeO<sub>2</sub> – 14,85% WO<sub>3</sub> – 2% SbO<sub>1,5</sub> polé dans les conditions suivantes : (a) T = 295°C, U = 4,5 kV, τ = 30 min et (b) T = 250°C, U = 4,5 kV, τ = 8 h



Figures 90.a et b. Evolution du champ électrique interne et du gradient de densité de charges (Na<sup>+</sup> et H<sup>+</sup>) à travers l'épaisseur du verre de silice polé à 275°C, sous la surface anodique [45] : (a) pour un temps de poling court (40 s), (b) pour un temps de poling plus long (5 min) (le tracé en pointillé correspond au gradient de densité de charges et le tracé en continu au champ électrique interne)

- Pour un temps de poling court, la quantité de sodium injectée est de l'ordre de 1820 ppm. Le sodium s'accumule à l'extrême surface anodique ; une certaine quantité diffuse néanmoins à l'intérieur du verre sur 2  $\mu\text{m}$  de profondeur seulement (cas de la condition de poling :  $T = 295^\circ\text{C}$ ,  $U = 4,5 \text{ kV}$ ,  $\tau = 30 \text{ minutes}$ , figure 89.a). Puis semble apparaître une région de déplétion très proche de la surface anodique, due à une possible migration d'impureté de sodium vers la surface cathodique.

- Pour un temps de poling long, la quantité de sodium injectée est plus importante, de l'ordre de 2000 ppm pour la condition particulière :  $T = 250^\circ\text{C}$ ,  $U = 4,5 \text{ kV}$ ,  $\tau = 8 \text{ heures}$  (figure 89.b). La diffusion de sodium s'effectue sur une plus grande profondeur sous la surface anodique, à savoir sur 5  $\mu\text{m}$ . La région de déplétion semble alors se trouver dans une région plus éloignée de la surface anodique.

Ces résultats concordent avec ceux observés dans le tableau 20. La zone non linéaire de second ordre est en effet d'autant plus étendue que le temps de poling est long : de 7 à 12  $\mu\text{m}$  pour des temps de poling courts ( $\tau \leq 1 \text{ heure}$ ), et de 12 et 17  $\mu\text{m}$  pour des temps de poling plus longs ( $\tau \geq 2 \text{ heures}$ ).

Afin de confirmer le mécanisme d'injection et de migration de charges au sein des verres polés, il serait intéressant de réaliser le traitement de poling thermique sans plaque de borosilicate entre l'anode et le verre, tout en gardant celle insérée entre le verre et la cathode. En parallèle, il s'avérerait primordial de mesurer le courant de charge au cours du temps de poling dans les deux cas : avec et sans plaque de borosilicate à l'anode. Du fait que ce courant intrinsèque soit dû à des charges de type  $\text{Na}^+$  ou même  $\text{H}^+$  présentes sous forme d'impuretés dans le matériau polé, ces mesures pourraient permettre de confirmer l'implication de la migration de charges à travers le verre polé mais nous apporterait également une information supplémentaire sur le temps nécessaire pour un poling efficace.

## Conclusion générale

Dans le cadre de l'élaboration et de la caractérisation de nouveaux matériaux performants pour l'optique non linéaire, ce travail avait pour objectif principal la génération d'un signal de seconde harmonique au sein des verres et vitrocéramiques d'un même système à base d'oxyde de tellure.

Il est important de rappeler que la génération de seconde harmonique ne peut avoir lieu que dans des matériaux non centrosymétriques, c'est-à-dire pour lesquels la susceptibilité non linéaire d'ordre deux  $\chi^{(2)}$  est non nulle. Il est cependant possible d'observer ce phénomène dans des matériaux vitreux dont la centrosymétrie est brisée par des contraintes extérieures, telles un traitement de poling thermique ou la cristallisation d'une phase non centrosymétrique au sein de la matrice vitreuse.

Après une étude bibliographique préliminaire sur les propriétés optiques non linéaires de second ordre des verres et vitrocéramiques tellurites polés thermiquement, notre choix de matériaux s'est porté sur les verres du système  $\text{TeO}_2 - \text{WO}_3$ . Ces matériaux, faciles à élaborer et stables thermiquement, présentent une non linéarité d'ordre trois importante : la valeur de la susceptibilité non linéaire d'ordre trois  $\chi^{(3)}$  est estimée proche de  $400 \cdot 10^{-23} \text{ m}^2/\text{V}^2$ .

Nous nous sommes ensuite intéressés à la composition molaire particulière suivante : 84,15%  $\text{TeO}_2$  – 14,85%  $\text{WO}_3$  – 2%  $\text{SbO}_{1,5}$ , qui est en fait la composition proche de 85%  $\text{TeO}_2$  – 15%  $\text{WO}_3$  avec un faible ajout de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  (2% en moles) nécessaire pour éclaircir les verres élaborés. A partir de cette composition vitreuse, il est possible de faire cristalliser des particules de la phase  $\text{TeO}_2 \gamma$ , qui est une variété métastable de  $\text{TeO}_2$ , non centrosymétrique et ayant démontrée des propriétés de doublage de fréquence : l'intensité du signal de seconde harmonique de  $\text{TeO}_2 \gamma$  est 70 fois plus élevée que celle du quartz et représente environ 6% de l'intensité du signal de seconde harmonique du cristal doubleur de fréquence  $\text{LiNbO}_3$ . La

cristallisation de particules de  $\text{TeO}_2 \gamma$  pourrait de ce fait permettre d'engendrer directement, sans application préalable d'un traitement de poling thermique, une non linéarité d'ordre deux au sein de la matrice vitreuse.

L'objectif de ce travail nous a conduit d'une part à déterminer les caractéristiques physiques et thermiques du verre 84,15%  $\text{TeO}_2$  – 14,85%  $\text{WO}_3$  – 2%  $\text{SbO}_{1,5}$ , à la fois par analyse calorimétrique différentielle et diffraction des rayons X, et d'autre part à son étude structurale en couplant les spectroscopies Raman et XANES.

Il ressort de l'ensemble de ces travaux que :

- Le verre présente une bonne qualité optique, une excellente homogénéité et une fenêtre de transparence étendue, allant du proche infrarouge jusqu'à l'ultraviolet, compatible avec les longueurs d'onde utilisées pour la mesure du coefficient non linéaire d'ordre deux  $d_{33}$  ( $d_{33} = 1/2 \chi^{(2)}$ ).
- Le verre présente une forte stabilité thermique, pour un verre tellurite, l'écart entre la température de transition vitreuse  $T_g$  (344°C) et la température de première cristallisation  $T_c$  (440°C) atteignant pratiquement 100°C.
- Le suivi de la recristallisation du verre par thermodiffraction des rayons X associée à l'analyse calorimétrique différentielle a notamment permis de confirmer la possibilité de faire cristalliser la phase  $\text{TeO}_2 \gamma$  au sein de la matrice vitreuse, par l'intermédiaire d'un traitement thermique entre 380 et 440°C. Par ailleurs, il a été démontré que l'ajout de 2% en moles de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  ne modifie en rien le comportement à la cristallisation du verre élaboré.

L'étude structurale réalisée par diffusion Raman et spectroscopie d'absorption des rayons X (XANES), a permis d'établir que le verre est constitué uniquement d'entités  $\text{TeO}_4$  légèrement distordues, à l'image du verre pur de  $\text{TeO}_2$ . Egalement, seuls les atomes de tungstène en coordinence [6] sont présents dans le verre et occupent exclusivement des sites octaédriques distordus  $\text{WO}_6$ . L'ajout d'environ 15% en moles de  $\text{WO}_3$ , pourtant considéré comme un oxyde dépolymérisant, ne semble pas affecter la structure du réseau vitreux.

La suite du travail a consisté à élaborer des vitrocéramiques transparentes comportant exclusivement des particules cristallisées de la phase  $\text{TeO}_2 \gamma$  réparties de façon homogène dans tout le volume de la matrice vitreuse de composition molaire 84,15%  $\text{TeO}_2$  – 14,85%  $\text{WO}_3$  – 2%  $\text{SbO}_{1,5}$ . Différents traitements thermiques, à un ou deux paliers, ont été effectués entre 345 et 440°C pendant un temps de quelques heures à plusieurs semaines. Les analyses des vitrocéramiques obtenues, réalisées par microscopie optique, diffraction des rayons X, et spectroscopies Raman et XANES, ont abouti aux résultats suivants :

- Il s'est avéré très difficile de faire cristalliser sélectivement la phase  $\text{TeO}_2 \gamma$  tout en gardant la transparence du verre originel. Ceci s'explique par le fait que  $\text{TeO}_2 \gamma$  est une phase métastable, qui se transforme irréversiblement en la phase stable  $\text{TeO}_2 \alpha$  avec la température et le temps de recuit croissants. Néanmoins, un traitement thermique à un seul palier à 360°C pendant 160 heures ou un traitement thermique à deux paliers à 345°C pendant 24 heures puis à 400°C pendant 1 heure, permet d'obtenir uniquement des particules de la phase  $\text{TeO}_2 \gamma$  au sein de la matrice vitreuse. Les deux vitrocéramiques ainsi réalisées montrent cependant une différence de transparence, intacte pour le traitement à un palier à basse température et réduite par un phénomène de fluage, associé à l'apparition de fissures, pour le traitement à deux paliers dont le deuxième est effectué à plus haute température.

- En accord avec les études antérieures, un traitement thermique à deux paliers (le premier étant effectué autour de  $T_g$  et le second autour de  $T_c$ ) permet de réduire la taille des cristallites. Ainsi, la vitrocéramique élaborée à 345°C pendant 24 heures puis à 400°C pendant 1 heure, comportent des particules cristallisées de taille inférieure au  $\mu\text{m}$ , alors que les particules de la vitrocéramique élaborée à 360°C pendant 160 heures ont une taille conséquente, de l'ordre de 5 à 10  $\mu\text{m}$ .

- La cristallisation se fait essentiellement en surface du matériau (sur une dizaine de  $\mu\text{m}$  de profondeur), quelque soit le traitement thermique effectué. Cette observation par microscopie optique est confirmée par une analyse par diffraction asymétrique des rayons X, qui a permis de révéler par ailleurs que pour les vitrocéramiques dont le diagramme de diffraction des rayons X présente un pic unique à  $2\theta = 27^\circ$  (pic majeur de la phase  $\text{TeO}_2 \gamma$ ), les cristallites sont toutes orientées selon un même plan parallèle à la surface du matériau.

- A partir de l'analyse structurale des vitrocéramiques par spectroscopies Raman et XANES, il est démontré que la présence de particules cristallisées, provenant de la phase  $\text{TeO}_2 \alpha$  et/ou  $\text{TeO}_2 \gamma$ , au sein de la matrice vitreuse n'engendre aucune modification structurale par rapport au verre originel.

Ensuite, un phénomène de génération de seconde harmonique a été mis en évidence, par application d'un traitement de poling thermique, au sein du verre de composition molaire 84,15%  $\text{TeO}_2$  – 14,85%  $\text{WO}_3$  – 2%  $\text{SbO}_{1,5}$  et des vitrocéramiques sélectionnées en fonction du traitement thermique réalisé.

Le verre étudié, polé thermiquement, présente des coefficients non linéaires d'ordre deux  $d_{33}$  significatifs pour un large domaine de températures et de temps de poling ( $T = 250 - 300^\circ\text{C}$ ,  $\tau = 20$  minutes – 8 heures). La valeur du coefficient est optimisée à 0,75 pm/V pour les conditions de poling suivantes :  $T = 280^\circ\text{C}$ ,  $U = 4,5$  kV,  $\tau = 1$  ou 2 heures et  $T = 300^\circ\text{C}$ ,  $U = 4,5$  kV,  $\tau = 1$  heure. Dans ces verres tellurites, la zone non linéaire est confinée à la surface, du côté de l'anode et est en moyenne supérieure à 10  $\mu\text{m}$  d'épaisseur. Elle est d'autant plus étendue que la température de poling est élevée et/ou que le temps de poling est long et peut atteindre jusqu'à 17  $\mu\text{m} \pm 5 \mu\text{m}$  d'épaisseur.

A partir des différentes caractérisations réalisées par spectroscopie Raman et microsonde électronique, un mécanisme préférentiel à l'origine de la génération de seconde harmonique peut être dégagé au sein de ces verres tellurites polés thermiquement :

- La caractérisation par spectroscopie Raman ne révèle aucune modification structurale significative induite par le poling thermique. Seules les liaisons de fin de chaînes  $\text{Te} - \text{O}$  pourraient être affectées, ce qui permet de penser à une éventuelle implication de la réorientation des entités  $\text{TeO}_4$  dans le phénomène de génération de seconde harmonique, sans en être pour autant l'origine prépondérante.

- En revanche, l'analyse par microsonde électronique et le suivi de la stabilité du signal de seconde harmonique dans le temps, permettent d'envisager le mécanisme suivant : injection d'ions sodium  $\text{Na}^+$  à l'extrême surface anodique du verre, couplée à une possible

migration d'impuretés cationiques à travers l'épaisseur du verre, de la surface anodique vers la surface cathodique.

Le premier phénomène relatif à l'injection de charges vers l'extrême surface anodique, provient de la diffusion d'ions  $\text{Na}^+$  à partir la plaque de borosilicate, insérée entre le verre et l'anode lors du poling ; la quantité d'ions sodium injectée étant d'autant plus importante que le temps de poling est long. Néanmoins, une certaine quantité de ces ions sodium diffuse à l'intérieur du verre, sur 1 ou 2  $\mu\text{m}$  de profondeur seulement pour des temps de poling courts et sur plusieurs  $\mu\text{m}$  de profondeur pour des temps de poling plus longs. Le deuxième phénomène sans doute lié au premier, correspond à une possible migration d'impuretés cationiques (d'une centaine de ppm), vers la surface cathodique, créant ainsi une région de déplétion sous la surface anodique, d'autant plus éloignée de celle-ci que le temps de poling est long.

L'association de ces deux phénomènes est vraisemblablement à l'origine de la non linéarité de second ordre dans ces verres tellurites polés, puisqu'elle se traduit par l'existence d'une zone non linéaire, localisée près de la surface anodique, dont l'épaisseur augmente avec le temps de poling croissant, ce qui a été généralement observé au cours de notre étude.

La décroissance du signal de seconde harmonique dans le temps corrobore l'hypothèse précédente sur l'origine de la non linéarité de second ordre. En effet, le temps de relaxation du signal est extrêmement court, ce qui peut être expliqué par la diffusion, avec le temps, des ions sodium présents à l'extrême surface anodique, vers l'intérieur du verre. Or, la non linéarité de second ordre serait liée au couplage entre la susceptibilité d'ordre trois  $\chi^{(3)}$  du matériau et le champ statique interne. Ainsi, si les ions  $\text{Na}^+$  diffusent à l'intérieur du verre, le champ interne créé en surface anodique s'estompe jusqu'à s'annuler totalement une fois la surface anodique dépourvue en  $\text{Na}^+$ . La non linéarité de second ordre dans le verre polé est alors supprimée.

Par ailleurs, un signal de seconde harmonique a bien été généré au sein des vitrocéramiques polées, quelque soit le traitement thermique réalisé. L'intensité du signal reste néanmoins de même ordre de grandeur voire inférieure à celle mesurée pour le verre non recuit. L'effet de la cristallisation, semble donc être inexistant. La cristallisation de particules provenant exclusivement de la phase  $\text{TeO}_2 \gamma$  n'a pas permis d'améliorer le signal, certainement en raison d'une trop faible quantité de cristallites. Il faut signaler que cette

cristallisation, apparaissant préférentiellement à la surface du matériau, ne conduit pas par conséquent à une distribution homogène des cristallites dans le volume de la matrice vitreuse.

Au vu de l'ensemble des résultats obtenus sur les verres et vitrocéramiques à base d'oxydes de tellure et de tungstène, il serait notamment intéressant d'approfondir les observations faites sur les échantillons polés, à savoir :

- Même si aucune modification structurale n'est visible par spectroscopie Raman, une étude par spectroscopie infrarouge en réflexion pourrait être réalisée dans le but d'observer une éventuelle orientation des entités tellurites sous l'action du champ électrique appliqué lors du traitement de poling thermique.

- Afin de confirmer le mécanisme d'injection d'ions sodium  $\text{Na}^+$  et de migration de charges comme étant l'origine prépondérante du phénomène de génération de seconde harmonique dans les verres tellurites étudiés, une mesure systématique du courant de charges au cours du temps de poling s'avère primordiale pour deux conditions de poling : avec et sans plaque de borosilicate entre l'anode et le verre. Cette mesure permettrait également de fournir une information sur le temps nécessaire pour un poling efficace.

- L'effet de la cristallisation au sein des vitrocéramiques étudiées sur la génération d'un signal de seconde harmonique semblant inexistant, il serait intéressant d'effectuer une recristallisation du verre sous champ électrique. Quelques essais ont été réalisés dans ce sens. Il s'agit d'effectuer un pré – traitement sous une faible tension (quelques centaines de V) à une température légèrement supérieure à la température de transition vitreuse  $T_g$  du verre (autour de  $350^\circ\text{C}$ ) pendant un temps relativement long (plusieurs heures), puis de réaliser un traitement de poling thermique dans les conditions optimales. Ce pré – traitement pourrait permettre d'améliorer nettement le signal de seconde harmonique. Néanmoins, aucun résultat concluant n'a été observé jusqu'à ce jour sur les verres de composition molaire 84,15%  $\text{TeO}_2$  – 14,85%  $\text{WO}_3$  – 2%  $\text{SbO}_{1,5}$ , mais cette étude mérite d'être approfondie.

## Annexes

### Annexe 1 : Règles pratiques de conversion entre les systèmes S.I. et C.G.S. (e.s.u.)

Le système d'unités utilisé dans ce rapport est le système d'unités internationales S.I. :

$$\begin{array}{ll}
 P^{(n)} = \epsilon_0 \chi^{(n)} E^n & C/m^2 \\
 \chi^{(n)} & (m/V)^{n-1} \\
 E & V/m
 \end{array}$$

Le tableau suivant donne les valeurs de diverses grandeurs dans les deux systèmes d'unités S.I. et C.G.S [4]. :

	Unités S.I.	Unités C.G.S. (e.s.u.)
Champ électrique E	V/m	e.s.u. = $3 \cdot 10^4$ V/m
Densité de polarisation P	C/m <sup>2</sup>	e.s.u. = $1/(3 \cdot 10^5)$ C/m <sup>2</sup>
Susceptibilité non linéaire d'ordre n $\chi^{(2)}$	m/V	e.s.u. = $(10^{-4}c)/4\pi$ m/V
Susceptibilité non linéaire d'ordre n $\chi^{(3)}$	m <sup>2</sup> /V <sup>2</sup>	e.s.u. = $(10^{-4}c)^2/4\pi$ m <sup>2</sup> /V <sup>2</sup>

**Tableau 23. Conversion entre système S.I. et système C.G.S.**

La relation entre la susceptibilité non linéaire d'ordre n exprimée en S.I. et celle exprimée en e.s.u. s'écrit [4] :

$$\chi^{(n)}(\text{S.I.}) = \chi^{(n)}(\text{e.s.u.}) \frac{4\pi}{(10^{-4}c)^{n-1}}$$

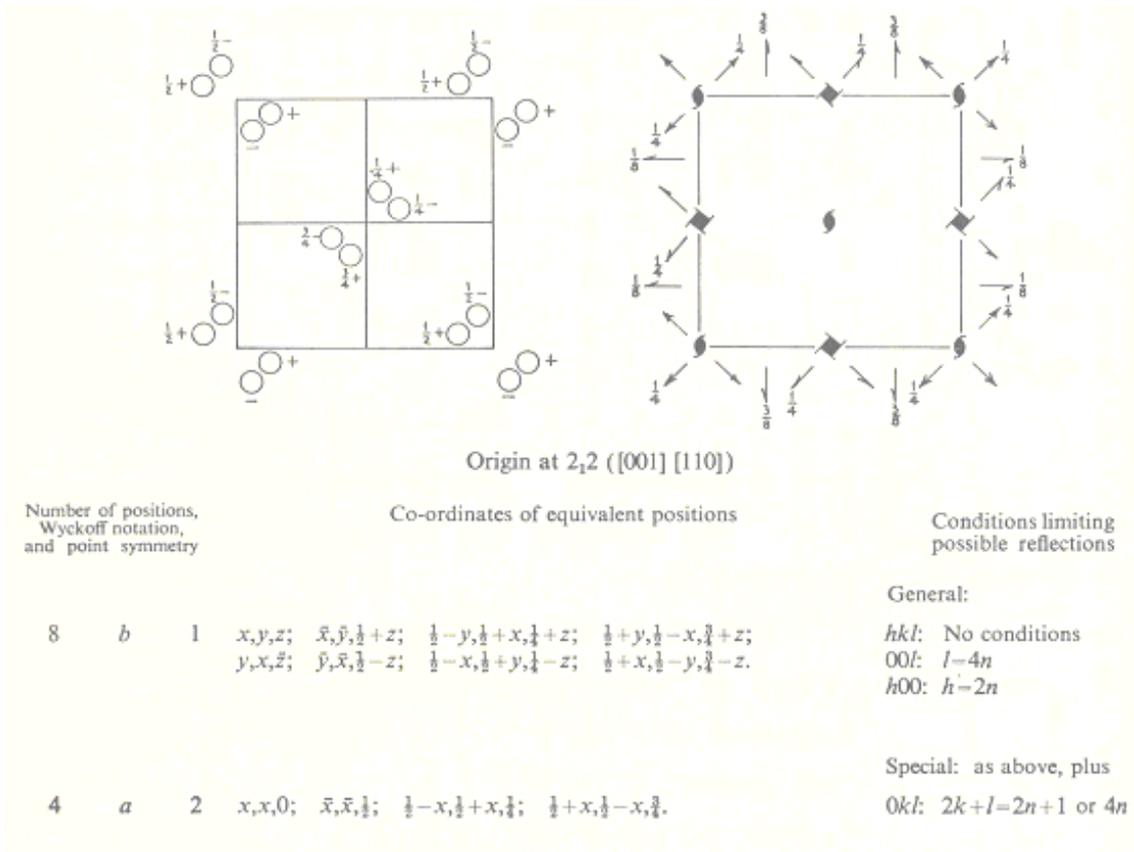
c : vitesse de la lumière dans le vide

$$c(\text{S.I.}) = 3.10^8 \text{ m/s}$$

## **Annexes 2 : Tables internationales pour la cristallographie des rayons X – Groupes de symétrie –**

Données cristallographiques de la phase TeO<sub>2</sub> α

La phase TeO<sub>2</sub> α est de symétrie tétragonale. Son groupe d'espace est P4<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2, son symbole représenté par **D<sub>4</sub><sup>+</sup>**.

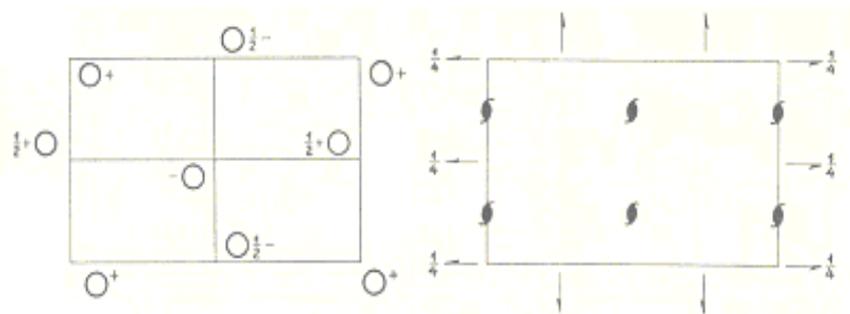


**Figure 91. Données cristallographiques de la phase  $\text{TeO}_2 \alpha$**

Données cristallographiques de la phase  $\text{TeO}_2 \gamma$

La phase  $\text{TeO}_2 \gamma$  est de symétrie orthorhombique. Son groupe d'espace est  $P2_12_12_1$ , son

symbole représenté par  $D_2^4$ .



Origin halfway between three pairs of non-intersecting screw axes

Number of positions,  
Wyckoff notation,  
and point symmetry

4 a 1

Co-ordinates of equivalent positions

$x, y, z$ ;  $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, z$ ;  $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, z$ ;  $1 - x, 1 - y, z$ .

Conditions limiting  
possible reflections

$hkl$ :  
 $0kl$ :  
 $h0l$ :  
 $hk0$ :  
 $h00$ :  $h = 2n$   
 $0k0$ :  $k = 2n$   
 $00l$ :  $l = 2n$

Symmetry of special projections

(001)  $pgg$ ;  $a' = a, b' = b$

(100)  $pgg$ ;  $b' = b, c' = c$

(010)  $pgg$ ;  $c' = c, a' = a$

Figure 92. Données cristallographiques de la phase  $\text{TeO}_2 \gamma$

## Références bibliographiques

- [1] M. Alonso, E.J. Finn, "Physique générale. 2. Champs et ondes", *Dunob - 2ème éd.*, 2001
- [2] Y.R. Shen, "The Principles of Nonlinear Optics", *Wiley - Interscience*, 1984
- [3] R.W. Boyd, "Nonlinear Optics", *Academic Press*, 1992
- [4] P.N. Butcher, D. Cotter, "The Elements of Nonlinear Optics", *Cambridge Studies in Modern Optics*, 1991
- [5] P.A. Franker, A.E. Hill, C.W. Peters, G. Weinreich, *Phys. Rev. Lett.*, 7, 118-120, 1961
- [6] G. Chartier, "Manuel d'optique", *Hermès*, 1997
- [7] M.G. Kuzyk, C.W. Dirk, "Characterization techniques and tabulations for organic nonlinear optical materials", *Dekkered, New York*, 1998
- [8] V.G. Dmitriev, G.G. Gurzadyan, D.N. Nikogosyan, "Handbook of Nonlinear Optical Crystals", *Springer*, 1997
- [9] J.F. Nye, "Physical properties of crystals", *Clarendon Press*, 1959
- [10] A.-C. Etilé, Thèse Université de Paris XI Orsay, 1999
- [11] R.A. Myers, N. Mukherjee, S.R.J. Brueck, *Opt. Lett.*, 16, 1732-1734, 1991
- [12] Y. Sasaki, Y. Ohmori, *Appl. Phys. Lett.*, 39, 466-468, 1981
- [13] Y. H. Kao, Y. Hu, H. Zheng, J. D. Mackenzie, K. Perry, G. Bourhill, J.W. Perry, *J. Non-Cryst. Solids*, 167, 247-254, 1994
- [14] Y. Yamamoto, T. Hashimoto, H. Nasu, T. Hashimoto, K. Kamiya, *J. Mater. Res.*, 17, 3110-3116, 2002
- [15] N. Tamagawa, Y. Benino, T. Fujiwara, T. Komatsu, *Opt. Comm.*, 217, 387-394, 2003
- [16] Y. Yamamoto, T. Hashimoto, H. Nasu, K. Kamiya, *J. Appl. Phys. Jpn*, 42, 5043-5047, 2003
- [17] Y. Takahashi, Y. Benino, T. Fujiwara, T. Komatsu, *J. of Non-Cryst. Solids*, 316, 320-330, 2003
- [18] Y. Benino, Y. Takahashi, T. Fujiwara, T. Komatsu, *soumis à J. Non-Cryst. Solids*, 2004
- [19] T. Cardinal, E. Fargin, J.J. Videau, G.L. Flem, "Les propriétés optiques nonlinéaires des verres : le point de vue du chimiste", *Verre*, 6, n°3, 2000
- [20] I. Kang, T.D. Krauss, F.W. Wise, B.G. Aitken, N.F. Borelli, *J. Opt. Soc. Am. B*, 12, 2053-2059, 1995
- [21] J. Yumoto, J.G. Lee, B. Kippelen, N. Peyghambarian, *Appl. Phys. Lett.*, 63, 2630-2632, 1993
- [22] E. Golis, I.V. Kityk, J. Wasylak, J. Kasperczyk, *Non linear glasses*, 31, 1055-1065, 1996
- [23] M.E. Lines, *Phys. rev. B*, 43, 11978-11990, 1991
- [24] E. Fargin, A. Berthereau, T. Cardinal, G.L. Flem, L. Ducasse, L. Canioni, P. Segonds, L. Sarger, A. Ducasse, *J. of Non-Cryst. Solids*, 203, 96-101, 1996
- [25] T. Cardinal, E. Fargin, G.L. Flem, M. Couzi, L. Canioni, P. Segonds, L. Sarger, A. Ducasse, F. Adamietz, *Eur. J. Solid. State. Inorg. Chem*, t 33, 597-605, 1996
- [26] S. Le Boiteux, P. Segonds, L. Canioni, L. Sarger, T. Cardinal, C. Duchesne, E. Fargin, G.L. Flem, *J. of Appl. Phys.*, 81, 1481-1487, 1997

- [27] T. Cardinal, E. Fargin, G. Le Flem, S.L. Boiteux, *J. of Non-Cryst. Solids*, 222, 228-234, 1997
- [28] B. Jeansannetas, S. Blanchandin, P. Thomas, P. Marchet, J.C. Champarnaud-Mesjard, T. Merle-Méjean, B. Frit, V. Nazabal, E. Fargin, G.L. Flem, M.O. Martin, B. Bousquet, L. Canioni, S.L. Boiteux, P. Segonds, L. Sarger, *J. Solid State Chem.*, 146, 329-335, 1999
- [29] A. Berthereau, Y. Le Luyer, R. Olazcuaga, G. Le Flem, M. Couzi, L. Canioni, P. Segonds, L. Sarger, A. Ducasse, *Mat. Res. Bull.*, 19, 933-941, 1994
- [30] J.C. Sabadel, P. Armand, D. Cachau-Herreillat, P. Baldeck, O. Doclot, A. Ibanez, E. Philippot, *J. Solid State Chem.*, 132, 411-419, 1997
- [31] S.H. Kim, T. Toko, *J. Am. Ceram. Soc.*, 78, 1061-1065, 1995
- [32] E. Fargin, A. Berthereau, T. Cardinal, J.J. Videau, A. Villesuzanne, G.L. Flem, *Ann. Chim. Sci. Mater.*, 23, 27-32, 1998
- [33] U. Österberg, W. Margulis, *Opt. Lett.*, 11, 516, 1986
- [34] U. Österberg, W. Margulis, *Opt. Lett.*, 12, 57-59, 1987
- [35] R.H. Stolen, H.W.K. Tom, *Opt. Lett.*, 12, 585-587, 1987
- [36] N. Mukherjee, R.A. Myers, S.R.J. Brueck, *J. Opt. Soc. Am. B*, 11, 665-669, 1994
- [37] V. Nazabal, Thèse Université de Bordeaux I, 1999
- [38] A.L. Calvez, Thèse Université de Bordeaux I, 1997
- [39] L. Xue-Ming, Z. Ming-De, *J. Appl. Phys. Jpn*, 39, 4881-4883, 2000
- [40] L. Xue-Ming, Z. Ming-De, *J. Appl. Phys. Jpn*, 40, 4069-4076, 2001
- [41] Y. Quiquempois, N. Godbout, S. Lacroix, *Phys. Rev. A*, 65, 1-14, 2002
- [42] T.G. Alley, S.R.J. Brueck, *Opt. Lett.*, 23, 1170-1172, 1998
- [43] K.D. Singer, M.G. Kuzyk, J.E. Sohn, *J. Opt. Soc. Am. B*, 4, 968-976, 1987
- [44] A. Le Calvez, E. Freyz, A. Ducasse, "Bragg Grating, Photosensitivity, and Poling in Glass, Fibers and Waveguides : Applications and Fundamentals." *Postconference Ed. Opt. Soc. Am.*, Washington, DC, USA, 342-345, 1997
- [45] T.G. Alley, S.R.J. Brueck, R.A. Myers, *J. of Non-Cryst. Solids*, 242, 165-176, 1998
- [46] V. Nazabal, E. Fargin, G.L. Flem, *J. of Appl. Phys.*, 88, 6245-6251, 2000
- [47] V. Nazabal, E. Fargin, G.L. Flem, *J. Synchrotron Rad.*, 8, 788-790, 2001
- [48] J. Zarzycki, "Les verres et l'état vitreux", *Ed. Masson*, 1982
- [49] M.H. Lewis, "Glasses and Glass-Ceramics", *Ed. Chapman and Hall*, 1989
- [50] C.S. Ray, D.E. Day, *J. Am. Ceram. Soc.*, 80, 3100-3108, 1997
- [51] C.S. Ray, X. Fang, D.E. Day, *J. Am. Ceram. Soc.*, 83, 865-872, 2000
- [52] C.S. Ray, K.S. Ranasinghe, D.E. Day, *Solid State Sciences*, 3, 727-732, 2001
- [53] O. Lindqvist, *Act. Chem. Scand.*, 22, 977-982, 1968
- [54] P.A. Thomas, *J. of Phys. C : Solid State Phys.*, 21, 4611-4627, 1988
- [55] H. Beyer, *Zeit. fuer Krist.*, 124, 228-237, 1967
- [56] S. Blanchandin, P. Marchet, P. Thomas, J.C. Champarnaud-Mesjard, B. Frit, A. Chagraoui, *J. Mater. Sci.*, 34, 4285-4292, 1999
- [57] J.-C. Champarnaud-Mesjard, S. Blanchandin, P. Thomas, T. Merle-Mejean, B. Frit, *J. Phys. Chem. Solids*, 61, 1499-1507, 2000
- [58] T.G. Worlton, R.A. Beyerlein, *Phys. Rev. B*, 12, 1899-1907, 1975
- [59] A.P. Mirgorodski, T. Merle-Mejean, J.-C. Champarnaud, P. Thomas, B. Frit, *J. Phys. and Chem. Solids*, 61, 501-509, 2000
- [60] S. Blanchandin, P. Thomas, P. Marchet, J.C. Champarnaud-Mesjard, B. Frit, *J. of Mat. Chem.*, 9, 1785-1788, 1999

- [61] S. Blanchandin, Thèse Université de Limoges, 2000
- [62] M. Dutreilh-Colas, Thèse Université de Limoges, 2001
- [63] B. Frit, R. Pressigout, *Rev. Chim. Min.*, t 14, 300-310, 1977
- [64] B. Jeansannetas, Thèse Université de Limoges, 1998
- [65] B. Frit, D. Mercurio, *Rev. Chim. Min.*, t 17, 192-201, 1980
- [66] B. Frit, D. Mercurio, P. Thomas, J.-C. Champarnaud-Mesjard, *Z. Kristall.*, 214, 439-440, 1999
- [67] K. Tanaka, K. Kashima, K. Kajihara, K. Hirao, N. Soga, A. Narazaki, A. Mito, H. Nasu, *J. Appl. Phys. Jpn*, 32, L843-845, 1993
- [68] H. Nasu, J. Matsuoka, K. Kamiya, *J. of Non-Cryst. Solids*, 178, 23-30, 1994
- [69] K. Tanaka, K. Kashima, K. Hirao, N. Soga, A. Mito, H. Nasu, *J. of Non-Cryst. Solids*, 185, 123-126, 1995
- [70] K. Tanaka, A. Narazaki, K. Hirao, N. Soga, *J. of Appl. Phys.*, 79, 3798-3800, 1996
- [71] K. Tanaka, A. Narazaki, K. Hirao, N. Soga, *J. of Non-Cryst. Solids*, 203, 49-54, 1996
- [72] A. Narazaki, K. Tanaka, K. Hirao, N. Soga, *J. of Appl. Phys.*, 83, 3986-3990, 1998
- [73] A. Narazaki, K. Tanaka, K. Hirao, N. Soga, *J. Am. Ceram. Soc.*, 81, 2735-2797, 1998
- [74] K. Tanaka, A. Narazaki, Y. Yonezaki, K. Hirao, *J. of Phys. : Cond. Matt.*, 12, L513-L518, 2000
- [75] Y. Yonesaki, K. Tanaka, A. Narazaki, J. Si, K. Hirao, *J. of Phys. D: Appl. Phys.*, 35, 2026-2031, 2002
- [76] K. Tanaka, A. Narazaki, K. Hirao, *Opt. Lett.*, 25, 251-253, 2000
- [77] A. Narazaki, K. Tanaka, K. Hirao, *J. Opt. Soc. Am. B*, 19, 54-62, 2002
- [78] K. Tanaka, "Poling-induced structural change and second-harmonic generation in tellurite glasses", *International Symposium on Photonic Glass*, Sanghai, Chine, 121-126, 2002
- [79] A. Narazaki, K. Tanaka, K. Hirao, T. Hashimoto, H. Nasu, K. Kamiya, *J. Am. Ceram. Soc.*, 84, 214-217, 2001
- [80] A. Narazaki, K. Tanaka, K. Hirao, *Recent Res. Devel. Mat. Sci.*, 2, 355-370, 2001
- [81] B. Ferreira, E. Fargin, B. Guillaume, G.L. Flem, V. Rodriguez, M. Couzi, T. Buffeteau, L. Canioni, L. Sarger, G. Martinelli, Y. Quiquempois, H. Zeghlache, L. Carpentier, *J. of Non-Cryst. Solids*, 332, 207-218, 2003
- [82] G. S. Murugan, E. Fargin, V. Rodriguez, F. Adamietz, M. Couzi, T. Buffeteau, P.L. Coustumer, *J. Non-Cryst. Solids*, 344, 158-166, 2004
- [83] H.G. Kim, T. Komatsu, *J. Mater. Sci. Lett.*, 17, 1149-1151, 1998
- [84] L.L. Kukkonen, I.M. Reaney, D. Furniss, M.G. Pellatt, A.B. Seddon, *J. Non-Cryst. Solids*, 290, 25-31, 2001
- [85] G. S. Murugan, K.B.R. Varma, *J. Non-Cryst. Solids*, 279, 1-13, 2001
- [86] M. A. P. Silva, Y. Messaddeq, V. Briois, M. Poulain, F. Villain, S.J.L. Ribeiro, *J. Phys. Chem. Solids*, 63, 605-612, 2002
- [87] M.A.P Silva, V. Briois, M. Poulain, Y. Messaddeq, S.J.L. Ribeiro, *J. Optoelec. Adv. Mater.*, 4, 799-808, 2002
- [88] M.A.P Silva, V. Briois, M. Poulain, Y. Messaddeq, S.I.L. Ribeiro, *J. Phys. Chem. Solids*, 64, 95-105, 2003
- [89] H. G. Kim, T. Komatsu, K. Shioya, K. Matusita, K. Tanaka, K. Hirao, *J. of Non-Cryst. Solids*, 208, 303-307, 1996
- [90] T. Komatsu, H.G.Kim, H.Oishi, *Inorg. Mat.*, 33, 1069-1074, 1997
- [91] A. Narazaki, K. Tanaka, K. Hirao, *Appl. Phys. Lett.*, 75, 3399-3401, 1999

- [92] R. Sakai, Y. Benino, T. Komatsu, *Appl. Phys. Lett.*, 77, 2000
- [93] K. Hirano, Y. Benino, T. Komatsu, *J. Phys. Chem. Solids*, 62, 2075-2082, 2001
- [94] T. Komatsu, H. Tawarayama, H. Mohri, K. Matusita, *J. of Non-Cryst. Solids*, 135, 105-113, 1991
- [95] T. Komatsu, K. Shioya, K. Matusita, *J. Am. Ceram. Soc.*, 76, 2923-2926, 1993
- [96] H.G. Kim, T. Komatsu, R. Sato, K. Matusita, *J. of Mater. Sci.*, 31, 2159-2164, 1996
- [97] K. Shioya, T. Komatsu, H. G. Kim, R. Sato, K. Matusita, *J. of Non-Cryst. Solids*, 189, 16-24, 1995
- [98] T. Komatsu, K. Shioya, H.G. Kim, *Phys. Chem. Glasses*, 38, 188-192, 1997
- [99] R.T. Hart, M.A. Anspach, B.J. Kraft, J.M. Zalesti, J.W. Zwanziger, *Chem. Mater.*, 14, 4422-4429, 2002
- [100] K. Tanaka, H. Kuroda, A. Narazaki, K. Hirao, N. Soga, *J. Mater. Sci. Lett.*, 17, 1063-1065, 1998
- [101] A. Narazaki, K. Tanaka, K. Hirao, *J. Mater. Res.*, 14, 3640-3646, 1999
- [102] Y. Fujimoto, Y. Benino, T. Fujiwara, R. Sato, T. Komatsu, *J. Ceram. Soc. Jpn*, 109, 466-469, 2001
- [103] M. Dutreilh-Colas, P. Thomas, J.C. Champarnaud-Mesjard, E. Fargin, *Phys. Chem. Glasses*, 44, 349-352, 2003
- [104] S. Santran, L. Canioni, S. Le Boiteux, L. Sarger, T. Cardinal, E. Fargin, G.L. Flem, "Precise and absolute measurement of the complex third-order susceptibility", *SPIE's 45th Annual Meeting, The International Symposium on Optical Science and Technology*, San diego, California (USA), 2000
- [105] J. P. Malugani, G. Robert, R. Mercier, *Mater. Res. Bull.*, 15, 715-720, 1980
- [106] R.M. Silverstein, G.C. Basler, T.C. Morill, "Identification spectrométrie de composés organiques", *De Boeck*, 1991
- [107] D.C. Koningsberger, R. Prins, "X-Ray absorption : principes, applications, techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES", *Ed. Wiley-Interscience*, 1988
- [108] E.d.E.d. St-Martin-d'Hères, "Microanalyse et Microscopie Electronique à Balayage", *Les Editions de Physique*, 1978
- [109] V. Rodriguez, Cours de DEA Structures, Matériaux et Processus Moléculaires: "Spectroscopies optiques en lumière polarisée", Université de Bordeaux I
- [110] B. Ferreira, Thèse Université de Bordeaux I, 2002
- [111] V. Nazabal, Thèse Université de Bordeaux I, 1999
- [112] P.D. Maker, R.W. Terhune, M. Nisenoff, C.M. Savage, *Phys. Rev. Lett.*, 8, 21-22, 1962
- [113] J. Jerphagnon, S.K. Kurtz, *J. of Appl. Phys.*, 41, 1667-1681, 1970
- [114] M. Braun, F. Bauer, T. Vogtmann, M. Schwoerer, *J. Opt. Soc. Am. B*, 1998
- [115] W.N. Herman, L.M. Hayden, *J. Opt. Soc. Am. B*, 12, 416-427, 1995
- [116] V. Rodriguez, C. Sourisseau, *J. Opt. Soc. Am. B*, 19, 2650-2664, 2002
- [117] S. Blanchandin, P. Thomas, P. Marchet, J. C. Champarnaud-Mesjard, B. Frit, A. Chagraoui, *J. of Mater. Sci.*, 34, 4285-4292, 1999
- [118] P. Charton, L. Gengembre, P. Armand, *J. Solid State Chem.*, 168, 175-183, 2002
- [119] P. Charton, Thèse Université de Montpellier II, 2002
- [120] A.K. Yakhkind, "Structure and Physicochemical Properties of Inorganic Glasses", *ed. A.G. Vlassov & V.A. Florinsk*, 1974
- [121] V.V. Safonov, T.V. Smirnova, D.V. Bayandin, N.V. Ovcharenko, N.R. Semenova, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 34, 1330-1334, 1989
- [122] A.K. Yakhkind, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 49, 670-675, 1966

- [123] E. Salje, K. Viswanathan, *Acta Cryst. A*, 31, 356-359, 1975
- [124] J.E. Stanworth, *J. of the Soc. of Glass Tech.*, 38, 425-435, 1954
- [125] M. Imaoka, T. Yamazaki, *Jpn. J. Ceram. Assoc.*, 76, 160-172, 1968
- [126] W. Vogel, H. Bürger, F. Folger, R. Gehrling, G. Winterstein, H.G. Ratzenberger, C. Ludwig, *Silikattechnik*, 25, 206-207, 1974
- [127] V. Kozhukharov, M. Marinov, G. Grigorova, *J. of Non Cryst. Solids*, 28, 429-430, 1978
- [128] Y. Dimitriev, V. Dimitrov, E. Gatev, E. Kashchieva, K. Petkov, *J. of Non Cryst. Solids*, 95 & 96, 937-944, 1987
- [129] N. Ford, D. Holland, *Glass Technology*, 28, 106-113, 1987
- [130] V.V. Safonov, V.N. Tsygankov, *Inorg. Mater.*, 132, 1123-1126, 1996
- [131] I. Shaltout, Yi. Tang, R. Braunstein, E.E. Shaisha, *J. Phys. Chem. Solids*, 57, 1223-1230, 1996
- [132] T. Sekiya, N. Mochida, S. Ogawa, *J. of Non-Cryst. Solids*, 176, 105-115, 1994
- [133] T. Kosuge, Y. Benino, V. Dimitrov, R. Sato, T. Komatsu, *J. of Non-Cryst. Solids*, 242, 154-164, 1998
- [134] S.H. Kim, T. Yoko, S. Sakka, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 76, 2486-2490, 1993
- [135] A. Berthereau, Thèse Université de Bordeaux I, 1995
- [136] H. Takebe, S. Fujino, K. Moringaga, *J.Am.Ceram.Soc*, 77, 2455-2457, 1994
- [137] R.E. Mallawany, *Mater. Chem. and Phys.*, 53, 93-120, 1993
- [138] W. Vogel, *Glass Chemistry, 2<sup>nd</sup> edn, Spring-Verlag*, 167-168
- [139] I. Shaltout, Y. Tang, R. Braunstein, A.M. Abu-Elazm, *J. Phys. Chem. Solids*, 56, 141-150, 1995
- [140] J.C. Sabadel, Thèse Université de Montpellier, 1997
- [141] J. Dexpert-Ghys, B. Piriou, S. Rossignol, J.M. Reau, B. Tanguy, J.J. Videau, J. Portier, *J. of Non-Cryst. Solids*, 170, 167-174, 1994
- [142] S. Rossignol, J.M. Reau, B. Tanguy, J.J. Videau, J. Portier, J. Dexpert-Ghys, B. Piriou, *J. of Non-Cryst. Solids*, 162, 244-252, 1993
- [143] T. Sekiya, N. Mochida, A. Ohtsuka, M. Tonokawa, *J. of Non-Cryst. Solids*, 144, 128-144, 1992
- [144] N.F.M. Henry, K. Lonsdale, "International tables for X-ray crystallography, volume I. Symmetry groups", *The Kynoch Press*, 1969
- [145] G. Vrillet, C. Lasbrugnas, P. Thomas, O. Masson, V. Couderc, A. Barthélémy, J.-C. Champarnaud-Mesjard, *publication soumise à J. of Mater. Lett.*, 2004
- [146] S.K. Kurtz, T.T. Perry, *J. of Appl. Phys.*, 39, 3798-3813, 1968
- [147] Y. Porter, K.M. Ok, N.S.P. Bhuvanesh, P.S. Halasyamani, *Chem. Mater.*, 13, 1910-1915, 2001
- [148] F. Torres, Y. Benino, T. Komatsu, *J. of Mater. Sci.*, 36, 4961-4967, 2001
- [149] O. Noguera, Thèse Université de Limoges, 2003
- [150] O. Noguera, T. Merle-Méjean, A.P. Mirgorodsky, M.B. Smirnov, P. Thomas, J.C. Champarnaud-Mesjard, *J. of Non-Cryst. Solids*, 330, 50-60, 2003
- [151] B. Jeansannetas, P. Thomas, J.-C. Champarnaud-Mesjard, B. Frit, *Mater. Res. Bull.*, 32, 51-58, 1997
- [152] B. Jeansannetas, P. Thomas, J.-C. Champarnaud-Mesjard, B. Frit, *Mater. Res. Bull.*, 33, 1709-1716, 1998
- [153] A.P. Mirgorodski, T. Merle-Mejean, J.-C. Champarnaud-Mesjard, P. Thomas, B. Frit, *J. Phys. Chem. Solids*, 63, 545-554, 2002

- [154] B.V.R. Chowdari, P. Kumari, *Mater. Res. Bull.*, 34, 327-342, 1999
- [155] M. Tatsumisago, T. Minami, Y. Kowada, H. Adachi, *Phys. Chem. Glasses*, 35, 89-97, 1994
- [156] J.M. Moreau, P. Galez, J.P. Peigneux, M.V. Korzhik, *J. Alloys Comp.*, 238, 46-48, 1996
- [157] E. Gürmen, E. Daniels, J.S. King, *J. Chem. Phys.*, 55, 1093-1097, 1971
- [158] B.O. Loopstra, P. Boldrini, *Acta Cryst.*, 21, 158-162, 1966
- [159] K. Okada, H. Morikawa, F. Marumo, S. Iwai, *Acta Cryst.*, B31, 1451, 1975
- [160] O.Y. Khyzhun, Y.M. Solonin, V.D. Dobrovolsky, *J. Alloys Comp.*, 320, 1-6, 2001
- [161] A. Kuzmin, J. Purans, *J. Phys. : Condens. Matter.*, 5, 9423-9430, 1993
- [162] A. Kuzmin, J. Purans, *J. Phys. IV France*, 7, 971-973, 1997
- [163] A. Balerna, E. Bernieri, E. Burattini, A. Kuzmin, A. Lusic, J. Purans, P. Cikmach, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.*, A308, 240-242, 1991
- [164] J. Purans, A. Kuzmin, A. Balerna, E. Bernieri, E. Burattini, "Local structure of amorphous tungsten oxide thin films and multilayers", *2<sup>nd</sup> European Conference on Progress in X-Ray Synchrotron Radiation Research*, Conference Proceedings - Italian, 25, 1989
- [165] J. Zhang, J. Qiu, Y. Kawamoto, *Mater. Lett.*, 55, 77-82, 2002
- [166] R. Sato, Y. Benino, T. Fujiwara, T. Komatsu, *J. Non-Cryst. Solids*, 289, 228-232, 2001
- [167] S. Kawasaki, T. Honma, Y. Benino, T. Fujiwara, R. Sato, T. Komatsu, *J. Non-Cryst. Solids*, 325, 61-69, 2003
- [168] R.E. Mallawany, *J. of Appl. Phys.*, 72, 1774-1777, 1992
- [169] V. Nazabal, E. Fargin, C. Labrugere, G. Le Flem, 270, 223-233, 2000
- [170] E. Fargin, V. Nazabal, T. Cardinal, G.L. Flem, S. Santran, L. Canioni, S. Leboiteux, L. Sarger, *Recent Res. Devel. Non-Cryst. Solids*, 1, 85-93, 2001
- [171] W. Margulis, F.C. Garcia, E.N. Hering, L.C.G. Valente, B. Lesche, F. Laurell, I.C.S. Carvalho, "Poled glasses", *Mrs Bulletin*, 31-35, 1998
- [172] N. Godbout, S. Lacroix, *J. of Non-Cryst. Solids*, 316, 338-348, 2003
- [173] F.C. Garcia, I.C.S. Carvalho, E. Hering, W. Margulis, B. Lesche, *Appl. Phys. Lett.*, 72, 3252-3254, 1998
- [174] Y. Quiquempois, G. Martinelli, P. Duthelage, P. Bernage, P. Niay, M. Douay, *Opt. Comm.*, 176, 479-487, 2000