



AVERTISSEMENT

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

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

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

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

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

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

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

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



THESE

CROISSANCE ET CARACTERISATION DE FIBRES MONOCRISTALLINES DE NOUVEAUX MATERIAUX POUR MICROLASERS BLEUS ET UV

Pour l'obtention du grade de

Docteur de l'Université Paul Verlaine – Metz (UPVM)

Discipline: Sciences des Matériaux

Présentée et soutenue publiquement par

Nader KOZHAYA

Le 12 Décembre 2011 à Saint-Avold

Ecole Doctorale: Energie, Mécanique et Matériaux (EMMA)

Jury

Michel AILLERIE	Professeur	Examineur (Université de Metz)
Marianne COCHEZ	Maître de Conférences	Co-directeur de thèse (Université de Metz)
Gérard COQUEREL	Professeur	Rapporteur (Université de Rouen)
Michel FERRIOL	Professeur	Directeur de thèse (Université de Metz)
Christelle GOUTAUDIER	Professeur	Rapporteur (Université Claude Bernard Lyon I)
Gisèle MAXWELL	Docteur	Examineur (Shasta Crystals Inc.– USA)

Remerciements

Ce travail de thèse a été effectué au Laboratoire Matériaux, Optiques, Photoniques, et Systèmes et dans les locaux de l'IUT de Moselle-Est, Département Chimie à Saint-Avold.

Mes premiers remerciements vont bien naturellement à mon directeur de thèse, Prof. Michel FERRIOL (seigneur des diagrammes de phases), pour m'avoir proposé ce sujet de recherche et m'avoir fait confiance, malgré les connaissances plutôt légères que j'avais en septembre 2008 sur les diagrammes de phase, puis pour m'avoir guidé, conseillé et encouragé pendant trois ans, tout en me laissant une grande liberté. J'espère avoir été à la hauteur de ses attentes.

Mes remerciements vont ensuite à Mlle. Marianne COCHEZ (co-directrice de thèse) pour son support et ses commentaires qui m'ont enrichi en me permettant de progresser dans l'élaboration de ma propre réflexion. Ses conseils, encouragement et motivation m'ont guidé tout au long de ce travail.

Au cours de ces trois dernières années, j'ai eu le privilège de connaître le Prof. Michel AILLERIE, sa porte m'a toujours été grande ouverte, ce qui m'a permis d'abuser un peu de sa bonne humeur fidèle et de son vaste savoir. Je mesure la chance qui fut la mienne d'apprendre le métier de chercheur à ses côtés. J'espère conserver sa confiance et sa sympathie.

Je remercie bien entendu tous les membres de mon jury de s'être donné la peine de lire mon manuscrit, et, pour certains, de s'être déplacés depuis un côté ou l'autre de la Terre afin d'être présent à ma soutenance. Merci aux profs Gérard Coquerel et Christelle Goutaudier d'avoir rapporter ma thèse.

Je remercie le Professeur Jean-Paul SALVESTRINI de m'avoir accueilli dans le laboratoire L.M.O.P.S et de m'avoir permis de réaliser ce travail de thèse, qui est une des étapes les plus importantes de ma vie et de ma formation professionnelle.

Je tiens particulièrement à remercier Mr Alain KOCH pour son enthousiasme, sa disponibilité, son intérêt pour mon travail, ses réponses toujours percutantes à mes nombreuses questions et pour m'avoir partager son expérience dans le domaine ingénierie et recherche.

Parmi les autres personnes avec qui j'ai eu le plaisir de travailler au cours de ces trois années, je voudrais remercier tout particulièrement Patrice Bourson et Bruno Azambre. Leur aide m'a été précieuse et j'ai été touché par leur disponibilité et leur écoute.

J'ai bénéficié d'un excellent environnement de travail au laboratoire M.O.P.S; pas seulement en raison de la qualité scientifique des chercheurs qui y circulent, mais également grâce aux qualités humaines et professionnelles du personnel qui y travaille. Merci à eux tous, et plus particulièrement aux doctorants (Richard Jumeau, Nadège Brun et Aurélie Filliung) et aux personnels administratifs (Cécile Schreiber, Aynur Gumussoy).

Je peux dire que jusqu'à présent, j'ai passé mes années les plus savoureuses à l'IUT Chimie de Saint-Avold. Je remercie chaleureusement Thierry Zimny d'entretenir cette ambiance au sein du l'IUT, ainsi que pour son soutien tout au long de ma thèse. Je remercie l'ensemble des membres du personnel avec qui j'ai noué d'agréables relations, en particulier Gisèle Fingueneisel, Fabrice Contal, Franck Le Douarin, Didier Robert, Elodie Salé et Mireille et Jean-Paul Lithfous. Merci également aux services: informatique, technique et administratif, sans qui tout ceci n'aurait pas été possible.

J'ai eu l'occasion de travailler à l'IUT SGM de Forbach. Je remercie Jérôme Ligneron et Franck Ducos pour leur disponibilité et leur soutien.

Je suis très reconnaissant à Yannick Fagot-Revurat, Slimane Dahawi et Emmanuel Wenger d'avoir accepté de réaliser les mesures XPS et DRX.

Je tiens à remercier Alex avec qui j'ai partagé mon bureau ces deux dernières années. Je n'oublie pas les fous rires nous empêchant de travailler (Aujourd'hui, ... VDM) et la bonne humeur de tous les jours.

Je remercie vivement Antoine Piscopo et Christophe Garnier pour leurs soutiens pendant cette thèse, ainsi bien sûre pour leur accueil, les apports scientifiques et les discussions que nous avons pu avoir. C'était génial de passer

ces trois années avec vous deux, à se raconter nos vies, nos non-vies, nos envies, bref, vous allez me manquer.

Antoine, C'est grâce à toi que j'ai réalisé un de mes rêves. Je n'oublierai jamais la soirée de 09/02/2011 au stade "SIGNAL IDUNA PARK".

Mes remerciements les plus forts s'adressent à mes amis (A.A; N.A; S.H; R.N; Z.C; Z.H; W.H; T.S; J.K; G.H; S.A; T.M; G.K; S.B; E.G et J.E) qui m'ont toujours soutenu durant mes études. Ils m'ont encouragé et m'ont transmis, même à distance, une très grande motivation pendant toutes ces années. Leurs précieux conseils, leurs soutiens morales et leurs jugements sincères m'ont été très bénéfiques.

Encore plus au commencement, lorsque la Terre s'arrondissait et que des étoiles s'allumaient dans les jumelles, étaient mes parents, mon frère et ma belle soeur - merci à vous.

Science is not perfect. It's often misused. It's only a tool. But it's the best tool we have, self-correcting, ever changing, and applicable to everything.

With this tool we vanquish the impossible.

Carl SAGAN

Sommaire

Introduction	11
Références	15
Chapitre I.....	17
Eléments bibliographiques	17
I.1 – Niobate de lithium et potassium	18
I.1.a – Diagramme de phases du système ternaire $K_2O-Li_2O-Nb_2O_5$	19
I.1.b – Structure cristallographique de KLN	23
1/ Structure de la solution solide	23
2/ Structure du composé stoechiométrique	25
3/ Etude des paramètres de maille	26
I.1.c – Croissance de fibres cristallines	30
1/ Croissance de fibres cristallines de KLN par la technique LHPG	31
2/ Croissance de fibres cristallines de KLN par la technique μ -PD	34
I.1.d – Spectroscopie Raman de KLN	37
I.1.e – Transmission optique de KLN	44
I.2 – Fluoroborate de calcium	47
I.2.a – Structure cristallographique de $Ca_5(BO_3)_3F$	47
I.2.b – Croissance cristalline de CBF	49
I.2.b – Transmission optique de CBF	51
I.3 – Borate de Zinc et de Bismuth.....	52
I.3.a – Structure cristallographique de $Bi_2ZnB_2O_7$	52
I.3.b – Croissance cristalline de BZBO	53
I.3.c – Transmission optique de BZBO	57
Références	59
Chapitre II	65
Techniques expérimentales	65
II.1 – Préparation des poudres céramiques.....	66
II-1-a Préparation des céramiques de niobate de lithium et potassium.....	67
II-1-b Préparation des céramiques de fluoroborate de calcium.....	67
1/ Composé $Ca_5(BO_3)_3F$ (CBF).....	67
2/ Echantillons pour étude du système ternaire $CaO-CaF_2-B_2O_3$	68
II-1-c Préparation des céramiques de borate de zinc et de bismuth	68
II.2 – Technique de croissance par la micro-goutte pendante	69
II.3 – Techniques de caractérisation.....	72
II.3.a – Diffraction des rayons X (DRX).....	73
1/ Poudres céramiques.....	73
2/ Fibres cristallines	73
II.3.b – Analyse Thermique Différentielle (ATD)	74
II.3.c – Microscopie optique	74
II.3.d– Spectroscopie RAMAN	75
II.3.e – Microscopie électronique + Microsonde	78
II.3.f – Transmission Optique	80
II.3.g – Spectrométrie photo-électronique X (XPS).....	81
II.4 – Conclusion	83

Références	84
Chapitre III	85
Niobate de lithium et potassium.....	85
III.1 – Diagramme de phases.....	86
III.1.a – Diffraction de rayons X (DRX) et identification des phases.....	89
1/ Coupe isopléthique $Y = 2X - 50$ (L3N – KN).....	89
2/ Coupe isopléthique $X = 50$ (LN – KN).....	90
3/ Coupe isopléthique $Y = 92,5 - X$	91
4/ Diagramme de phases à température ambiante	92
III.1.b – Etude par analyse thermique différentielle (ATD).....	93
1/ Coupe isopléthique $Y = 2X - 50$ (L3N – KN).....	93
2/ Coupe isopléthique $X = 50$ (LN – KN).....	95
3/ Coupe isopléthique $Y = 92,5 - X$	97
4/ Diagramme de phases ternaire $K_2O - Li_2O - Nb_2O_5$	97
III.2 – Croissance de fibres cristallines	99
III.3 – Caractérisation des fibres de KLN	103
III.3.a – Orientation cristalline	103
III.3.b – Homogénéité en composition.....	106
III.3.c – Influence de la composition sur les modes de vibration.....	107
III.3.d – Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX).....	113
1/ Validation d'un modèle de structure de défauts.....	113
2/ Paramètres de maille des fibres étudiées.....	116
III.3.e – Spectroscopie Raman en fonction de la température	117
III.4 – Conclusion.....	124
Références	126
Chapitre IV	127
Fluoroborate de calcium.....	127
IV.1 – Croissance des fibres cristallines	128
IV.1.a – Caractérisation des céramiques	128
1/Diffraction des rayons X	129
2/Analyse thermique différentielle.....	129
IV.1.b – Conditions initiales de croissance	130
IV.1.c – Résultats de croissance de CBF	130
IV.2 – Caractérisation des fibres de CBF.....	135
IV.2.a – Spectroscopie Raman	135
IV.2.b – Microsonde électronique.....	139
IV.2.c – Capacité calorifique.....	140
IV.2.d – Transmission optique	141
IV.3 Diagramme de phases	143
IV.3.a – Diffraction des rayons X	144
IV.3.b – Analyse thermique différentielle.....	146
IV.3.c – Tracé de la coupe isopléthique $Y=X/3$	147
IV.4 – Conclusion	149
Références	151
Chapitre V	153
Borate de zinc et bismuth.....	153
V.1 – Synthèse et caractérisation de $Bi_2ZnB_2O_7$	154
V.1.a – Diffraction des rayons X sur poudre.....	154
V.1.b – Analyse Thermique Différentielle (ATD).....	155
V.2 – Croissance de fibres cristallines de BZBO.....	159

V.3 – Caractérisation des fibres de BZBO	162
V.3.a – Spectrométrie photo-électronique X (XPS).....	162
V.3.b – Microscopie électronique à balayage	168
V.3.c – Spectroscopie Raman	170
1/ Homogénéité des fibres.....	171
V.4 – Conclusion.....	172
Références	173
Conclusion générale	175
Annexe 1	179
Annexe 2	197
Annexe 3	209

Introduction

Depuis la réalisation du premier dispositif laser en 1960 par Maiman *[Mai-1960]* dans un cristal de rubis, les applications des lasers se sont considérablement développées et polarisées *[Mou-1999]*. Ainsi, ces faisceaux de lumière cohérente sont utilisés dans des domaines aussi variés que la recherche scientifique, la télémétrie, la détection de polluants (environnement), l'industrie du spectacle, la chirurgie, la médecine *[Ign-1998]*, l'usinage *[Cra-1998]*, le stockage optique de l'information, l'impression laser, etc....

Ces diverses applications requièrent des rayonnements de longueur d'onde allant de l'infra-rouge à l'ultra-violet. L'effet laser peut être obtenu dans tous les milieux : liquides, gaz ou solides. Cependant, de plus en plus d'applications nécessitent des dispositifs de plus en plus compacts. Pour cela, les lasers à solides offrent des avantages incontestables. Dans cette catégorie, les cristaux constituent une famille irremplaçable de milieux amplificateurs miniaturisables et de grande efficacité.

La production directe de cristaux miniatures de forme adaptée ayant les dimensions requises pour la réalisation des dispositifs ne peut être qu'un avantage pour le développement des micro-lasers à solides. On évite ainsi un certain nombre d'étapes plus ou moins fastidieuses de découpe et de polissage et on optimise l'utilisation de la matière. Dans ces conditions, la production et l'étude de nouvelles sources laser à partir de fibres monocristallines sont des sujets promis à un développement important. La production de telles fibres ne peut qu'avoir un impact intéressant sur le plan scientifique et économique de ce secteur si de nouveaux micro-dispositifs performants sont conçus et développés *[Yos-2009]*.

Dans cet esprit, le laboratoire s'est récemment doté d'un appareillage de croissance de fibres cristallines par la technique de la micro-goutte pendante mise au point dans les années 1990 au Japon par le Professeur T. Fukuda.

Dans le double objectif, de disposer de cristaux performants et de forme adaptée pour les applications laser dans l'ultra-violet et de tester toutes les possibilités de la technique de la micro-goutte pendante, nous avons choisi d'étudier trois matériaux au comportement différent et susceptibles de trouver de nombreuses applications. En effet, leurs propriétés optiques non-linéaires doivent les conduire à être utilisés comme convertisseurs de fréquences dans le bleu

et l'ultra-violet. Ces domaines spectraux sont aujourd'hui porteurs de développements importants pour les micro-lasers.

Le premier matériau qui a été étudié dans ce travail est le niobate de potassium et lithium ($K_3Li_{2-x}Nb_{5+x}O_{15+2x}$, KLN). C'est un composé à fusion non congruente car il s'agit d'une solution solide ternaire appartenant au système $K_2O-Li_2O-Nb_2O_5$ et toute la difficulté de sa croissance est d'obtenir des cristaux homogènes en composition afin d'optimiser les propriétés optiques. Par conversion de fréquence d'une diode laser émettant dans le rouge ou le proche infra-rouge, il génère une lumière laser bleue et la longueur d'onde est ajustable selon la composition (x). De par ses propriétés, il doit trouver des applications intéressantes pour la réalisation de dispositifs d'affichage haute définition, les communications sous-marines (LIDAR), le stockage d'informations

Le second matériau est le fluoroborate de calcium ($Ca_5(BO_3)_3F$, CBF). C'est également un matériau à fusion non-congruente mais il n'est pas issu d'une solution solide. Sa croissance ne peut être réalisée qu'à partir d'un flux à base de LiF. Par conversion de fréquences d'un laser infra-rouge (1064 nm par exemple), il permet d'obtenir un rayonnement laser dans l'ultra-violet. Il est chimiquement stable et pas hygroscopique contrairement à d'autres borates. Il est susceptible d'applications dans des dispositifs chirurgicaux, en chirurgie, médecine, micro-usinage, etc....

Le troisième matériau est le borate de zinc et bismuth ($Bi_2ZnB_2O_7$, BZBO). C'est un matériau à fusion congruente (environ 700 °C) susceptible de concurrencer KH_2PO_4 (KDP), bien connu, en raison d'une efficacité de doublage bien supérieure. Il pourrait donc trouver aisément des applications pour le doublage et l'addition de fréquences afin de générer un rayonnement ultra-violet avec toutes les possibilités d'applications qui en découlent.

La première partie de ce mémoire est consacrée à l'étude bibliographique des caractéristiques physico-chimiques, nécessaires à notre étude, des trois matériaux précédents.

Dans le deuxième chapitre sont décrites les méthodes de préparation et les techniques de caractérisation utilisées pour la réalisation de ce travail.

Enfin, les trois chapitres suivants rassemblent les résultats obtenus sur la croissance et la caractérisation des fibres cristallines de KLN, CBF et BZBO.

L'ensemble de ces travaux de thèse a été réalisé au Laboratoire Matériaux, Optiques, Photoniques et Systèmes à l'université Paul Verlaine de Metz (UPVM) au sein de son antenne située au Département Chimie de l'IUT de Moselle-Est à Saint-Avold.

Références

{Cra-1998}: B. Craig, Laser Focus World 34(9) (1998)

{Ign-1998}: R. Ignatius, M. Ignatius, Laser Focus World, 34(7) (1998) 139-143

{Mai-1960}: T.H. Maiman, Nature, 1987 (1960) 493-494

{Mou-1999}: F. Mougel, Thèse de doctorat de l'Université paris VI (1999)

{Yos-2009}: A. Yoshikawa, V. Chani, MRS Bulletin, 34 (2009) 266

Chapitre I

Éléments bibliographiques

La demande en matériaux pouvant générer des radiations laser bleues ou ultraviolettes est en développement constant. Les lasers bleus ou UV sont utilisés dans de nombreux domaines allant de la médecine aux dispositifs d'affichage laser en passant par le stockage optique de l'information ou les communications sous-marines *{Var-2006}*. Parmi les matériaux envisageables, nous avons sélectionné trois nouveaux matériaux différents potentiellement intéressants pour les applications mais également nous permettant d'étendre les possibilités de la technique de croissance des fibres monocristallines, dite « micro-pulling down » (μ -PD) ou microgoutte pendante, implantée au laboratoire. Chacun de ces matériaux possède des caractéristiques particulières par rapport à d'autres membres des familles auxquelles ils appartiennent.

Les matériaux choisis sont :

- Le niobate de lithium et potassium (KLN), solution solide du système ternaire $K_2O-Li_2O-Nb_2O_5$, pour des cristaux appartenant à la coupe isopléthique 30 mol% en K_2O et répondant à la formule : $K_3Li_{2-x}Nb_{5+x}O_{15+2x}$ ($-0.5 < x < 0.3$)
- Le fluoroborate de calcium $Ca_5(BO_3)_3F$ (CBF), composé à fusion non congruente dont la croissance ne peut se faire qu'en solution ou flux
- Le borate de zinc et bismuth $Bi_2ZnB_2O_7$ (BZBO), composé à fusion congruente

Le but de ce chapitre est de présenter les principales caractéristiques structurales, physico-chimiques et optiques de ces trois matériaux.

I.1 – Niobate de lithium et potassium

Le niobate de lithium et potassium ($K_3Li_{2-x}Nb_{5+x}O_{15+2x}$), cité pour la première fois en 1967 par Bonner et Uitert *{(Bon-1967), (Van-1967), (Van-1968)}*, est un matériau ferroélectrique dont la structure est de type bronze de tungstène quadratique (groupe d'espace: $P4bm$, groupe ponctuel : $4mm$). Les cristaux de KLN sont uniaxe négatif et possèdent d'excellentes propriétés électro-optiques et optiques non linéaires avec un coefficient non-linéaire $d_{31} = -14 \pm 2 \text{ pm.V}^{-1}$ *{Rei-1992}*. Ils apparaissent comme des candidats prometteurs pour la conversion de fréquence dans le domaine visible *{(Fuk-1969), (Fuk-1970), (Yoo-1994c), (Fur-1996)}* et plus précisément dans le bleu *{(Dmi-1999), (Rei-1992)}*. Le niobate de lithium et potassium possède une fenêtre de transparence allant de 350 à 5000 nm *{Dmi-1999}*. Le seuil de dommage optique du KLN (2.10^8 W.cm^{-2} en régime continu) *{Dmi-1999}*

est très élevé en comparant avec les cristaux de niobate de lithium (LiNbO_3 , noté LN ($0.3 \cdot 10^6 \text{ W.cm}^{-2}$)) *{Cla-1973}*. En fait, ce seuil représente un des avantages importants du KLN permettant l'utilisation de lasers à forte puissance. De plus, ce matériau est plus stable que le niobate de potassium (KNbO_3 , noté KN) *{Xu-2001}* et ne se dépolarise pas même sous contrainte mécanique et thermique.

I.1.a – Diagramme de phases du système ternaire $\text{K}_2\text{O-Li}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5$

Le système ternaire $\text{K}_2\text{O-Li}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5$ renferme trois composés aux propriétés optiques non-linéaires particulièrement intéressantes : LiNbO_3 , KNbO_3 et KLN. Malgré cela, peu d'études lui ont été consacrées jusqu'à maintenant.

La première est due à Scott et coll. *{Sco-1970}*. Les auteurs ont étudié deux coupes isopléthiques correspondant à 30 mol% K_2O et 50 mol% Nb_2O_5 . Il ressort de cette étude que la solution solide ternaire à laquelle appartiennent les cristaux de KLN existe entre 27 et 32 mol% de K_2O et entre 51 et 68 mol% de Nb_2O_5 et qu'il est impossible de faire croître des cristaux dont la composition est stœchiométrique ($\text{K}_3\text{Li}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$), cette composition appartenant à un domaine triphasé (**fig I.1**). Ikeda et Kiyohashi *{Ike-1970}* ont confirmé ce résultat lors d'une étude des équilibres solide-solide du système et ont indiqué qu'un certain excès de Nb_2O_5 stabilisait la structure (**Fig I.2**). En 1999, par une étude de diffraction des rayons X sur poudres, Ferriol et Boulon *{Fer-1999}* ont déterminé la limite de la solution solide sur la coupe isopléthique 30 mol% K_2O . Elle correspond à une concentration de niobium de 51,9 mol%. La structure cristalline de cette solution solide est de type bronze de tungstène quadratique pour une concentration de Nb_2O_5 inférieure à 55 mol% et, au-delà de cette concentration, la structure devient orthorhombique *{Pet-2008}*. Cette phase orthorhombique est une phase non ferroélectrique et est caractérisée souvent par la formule $\text{K}_3\text{LiNb}_6\text{O}_{17}$. *{(Tan-1982), (Kim-2000)}*. Peter et coll. *{Pet-2008}* ont montré que la limite de la solution solide sur la coupe à 30 mol% K_2O était obtenue pour une concentration en oxyde de niobium de 51,5 mol%, confirmant le résultat précédent.

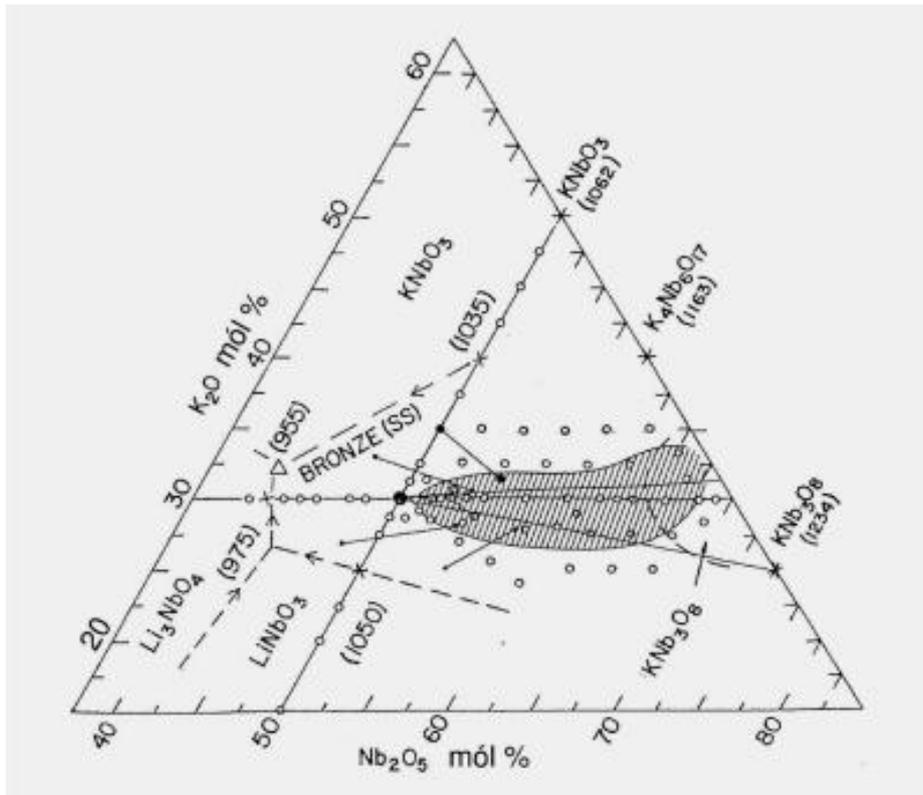


Fig I.1: Diagramme de phases du système ternaire $K_2O-Li_2O-Nb_2O_5$ (d'après {Sco-1970})

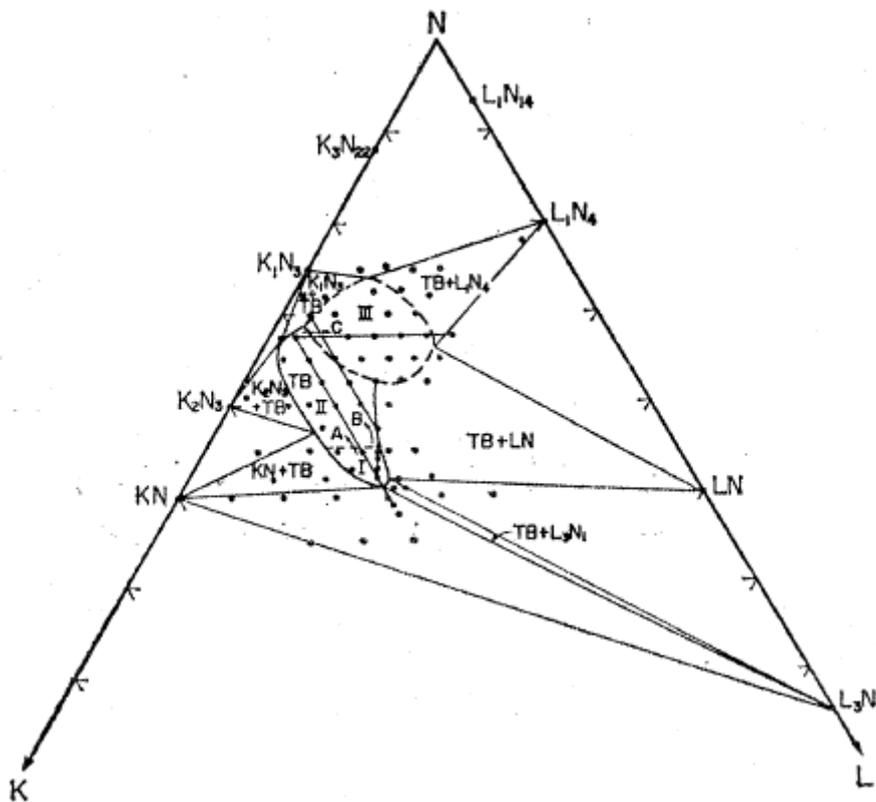


Fig I.2: Diagramme de phases du système ternaire $K_2O-Li_2O-Nb_2O_5$ ($K=K_2O$, $L=Li_2O$, $N=Nb_2O_5$, TB =solution solide ternaire KLN) (d'après {Ike-1970})

La **figure I.3** montre la coupe isopléthique (30 mol% K_2O) étudiée par Scott et coll. Cette coupe ainsi que le diagramme de la **figure I.1** présentent des incohérences et plusieurs erreurs en ce qui concerne les règles de construction des diagrammes de phases. Tout d'abord, le palier à 975 °C, attribué par Scott et coll. à la réaction péritectique : $Liq. + \langle LiNbO_3 \rangle \rightleftharpoons \langle \beta-Li_3NbO_4 \rangle + \langle \text{solution solide KLN} \rangle$ n'est pas cohérent avec la composition du liquide péritectique (**figure I.1**) car le quadrilatère à quatre phases ne peut pas alors intercepter la coupe isopléthique à 30 mol% K_2O . Cela ne serait possible que si la composition de ce liquide était supérieure à 30 mol% K_2O c'est-à-dire pratiquement égale à celle du liquide eutectique supposée par les auteurs. D'autre part, dans la **figure I.3**, le domaine monophasé de solution solide est adjacent aux domaines triphasés : $Liq + \langle \beta-Li_3NbO_4 \rangle + \langle \text{solution solide KLN} \rangle$ et $\langle KNbO_3 \rangle + \langle \beta-Li_3NbO_4 \rangle + \langle \text{solution solide KLN} \rangle$ sans domaines biphasés intermédiaires comme on devrait s'y attendre.

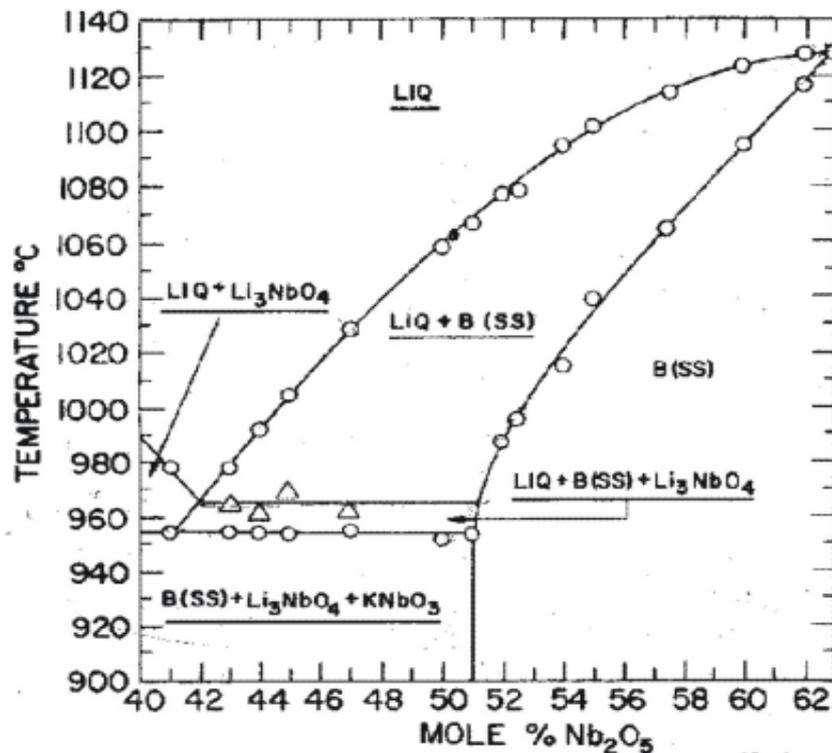


Fig I.3: Coupe isopléthique (30 mol% K_2O) du diagramme de phases ternaire $K_2O-Li_2O-Nb_2O_5$ (d'après {Sco-1970})

En 2005, Cochez et coll. {Coc-2005} ont repris l'étude du système ternaire mais dans le but de préciser le domaine d'existence de $LiNbO_3$ et les conditions de cristallisation du niobate de lithium stoechiométrique. La **figure I.4** donne la projection polythermique du domaine de cristallisation de $LiNbO_3$ obtenue par ces auteurs. D'après leurs résultats, trois réactions invariantes interviendraient dans le domaine exploré :

- Réaction péritectoïde transitoire : $\langle \text{LiNbO}_3 \rangle + \langle \text{KNbO}_3 \rangle \rightleftharpoons \langle \beta\text{-Li}_3\text{NbO}_4 \rangle + \langle \text{solution solide KLN} \rangle$ à 966 °C
- Réaction eutectique : $\text{Liq.} \rightleftharpoons \langle \beta\text{-Li}_3\text{NbO}_4 \rangle + \langle \text{KNbO}_3 \rangle + \langle \text{LiNbO}_3 \rangle$ à 997 °C (composition du liquide eutectique : 45 mol% Nb_2O_5 , 26 mol% K_2O , déduite du tracé des coupes isopléthiques étudiées)
- Réaction péritectique transitoire : $\text{Liq.} + \langle \text{solution solide KLN} \rangle \rightleftharpoons \langle \text{LiNbO}_3 \rangle + \langle \text{KNbO}_3 \rangle$ à environ 1050-1055 °C (composition estimée du liquide péritectique : 49 mol% Nb_2O_5 , 25,5 mol% K_2O)

La nature des invariants, leurs températures et les compositions des liquides apparaissent bien différentes de celles obtenues précédemment par Scott et coll.

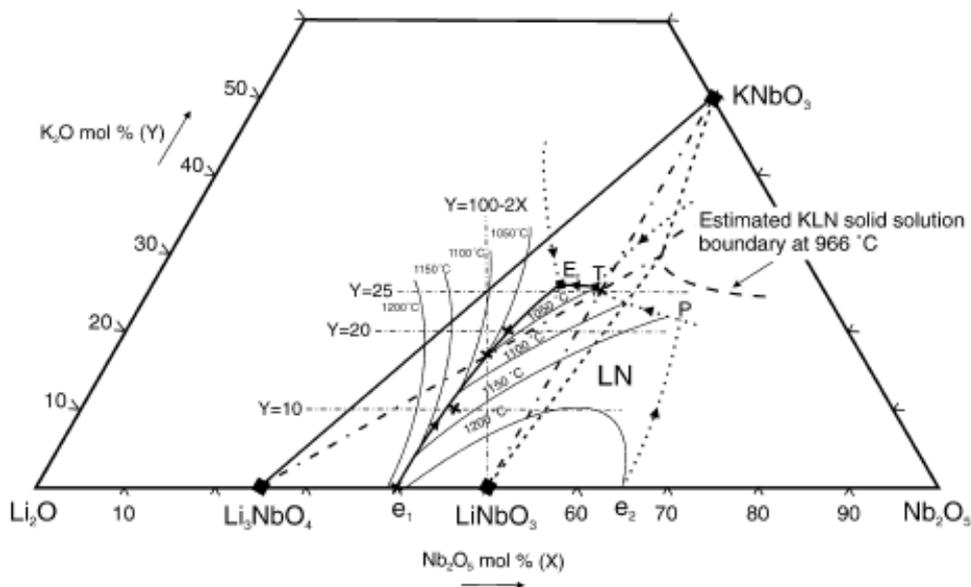


Fig I.4: Projection polythermique du diagramme de phases du système ternaire $\text{K}_2\text{O-Li}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5$ d'après [{Coc-2005}](#)

En 2009, Ferriol et coll. publient une nouvelle étude de la coupe isopléthique à 30 mol% K_2O du système ternaire [{Fer-2009}](#). Leurs résultats sont rassemblés dans la **figure I.5** et contredisent le tracé proposé par Scott et coll. en 1970 [{Sco-1970}](#). Par des mesures de DSC et de diffraction des rayons X à haute température, ces auteurs ont montré l'existence d'un domaine étroit de cristallisation de la phase stoechiométrique $\text{K}_3\text{Li}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ s'étendant de 970 à 1040 °C, température à laquelle $\text{K}_3\text{Li}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ fond de façon incongruente : $\langle \text{K}_3\text{Li}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15} \rangle \rightleftharpoons \text{Liq.} + \langle \text{solution solide KLN} \rangle$. Cette découverte a conduit les auteurs à réinterpréter leurs précédents résultats [{Coc-2005}](#) sur la nature de la réaction péritectoïde transitoire : $\langle \text{LiNbO}_3 \rangle + \langle \text{KNbO}_3 \rangle \rightleftharpoons \langle \beta\text{-Li}_3\text{NbO}_4 \rangle + \langle \text{solution solide KLN} \rangle$ qui serait, en fait, une réaction eutectoïde : $\langle \text{K}_3\text{Li}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15} \rangle + \rightleftharpoons \langle \text{KNbO}_3 \rangle + \langle \beta\text{-Li}_3\text{NbO}_4 \rangle + \langle \text{solution solide KLN} \rangle$. Pour être cohérent avec les règles régissant les équilibres entre phases, les

auteurs ont envisagé l'existence de la réaction péritectique transitoire : $\text{Liq.} + \langle \text{K}_3\text{Li}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15} \rangle \rightleftharpoons \langle \beta\text{-Li}_3\text{NbO}_4 \rangle + \langle \text{KNbO}_3 \rangle$ entre 970 et 1015 °C qui reste à préciser. Dans le même article, la croissance de monocristaux de $\text{K}_3\text{Li}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ de bonne qualité sous forme de fibres confirme la pertinence de ces résultats.

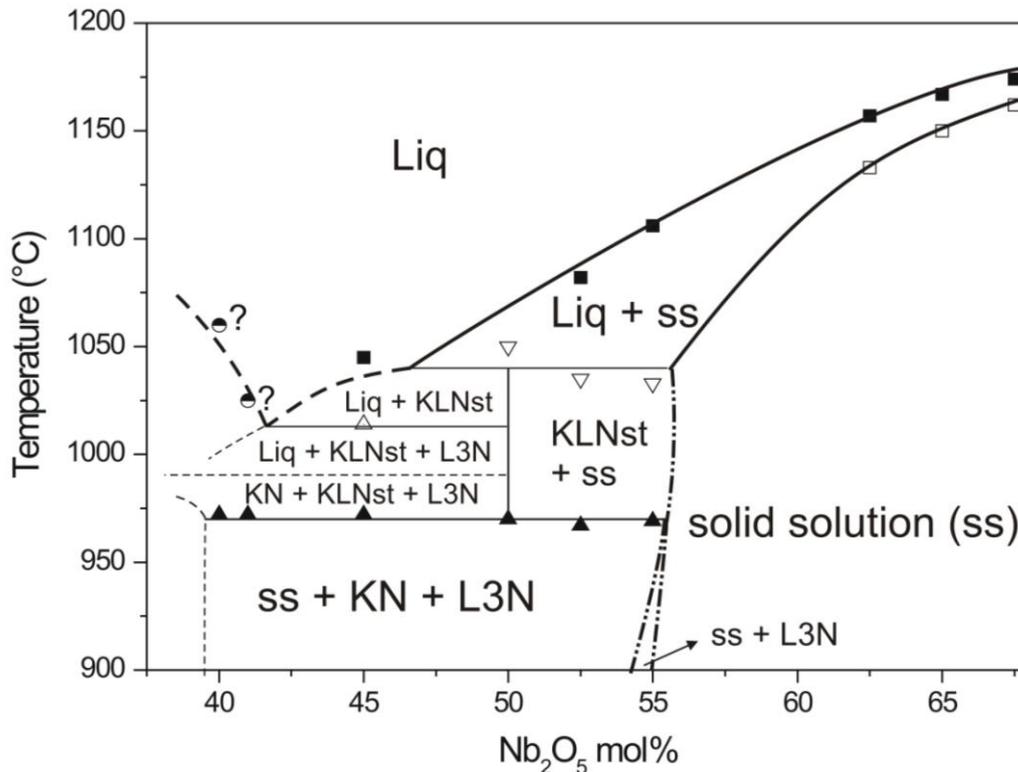


Fig I.5: Coupe isopléthique 30 mol% K_2O du diagramme de phases ternaire $\text{K}_2\text{O}-\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5$ (d'après {Fer-2009})

I.1.b – Structure cristallographique de KLN

Il y a lieu de distinguer la phase stoechiométrique $\text{K}_3\text{Li}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ et la solution solide $\text{K}_3\text{Li}_{2-x}\text{Nb}_{5+x}\text{O}_{15+2x}$.

1/ Structure de la solution solide

Le niobate de lithium et potassium possède une structure type bronze de tungstène quadratique (**Fig I.6**) appartenant au groupe d'espace $P4bm$ et dont la formule est $(\text{A}1)_2(\text{A}2)_4(\text{C})_4(\text{B}1)_2(\text{B}2)_8\text{O}_{30}$.

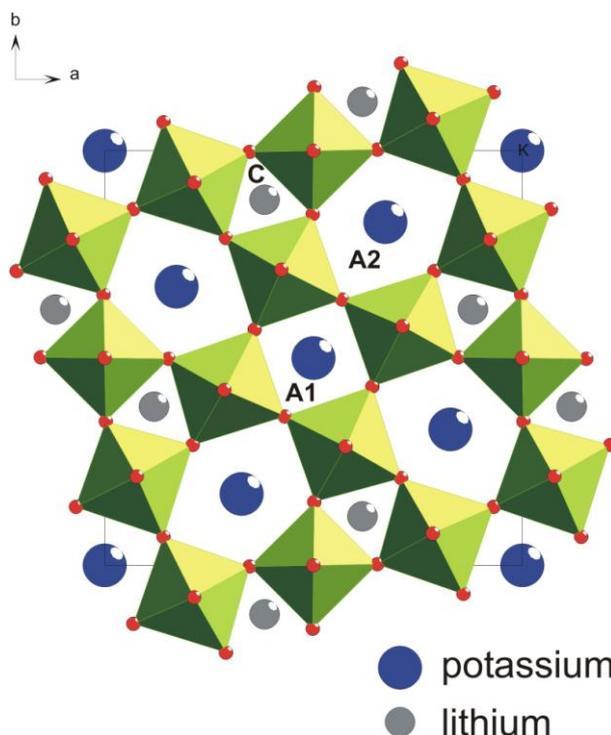


Fig I.6: La structure type bronze de tungstène quadratique de KLN ($K_3Li_{2-x}Nb_{5+x}O_{15+2x}$)

La structure a été résolue par Abrahams et coll. [*Abr-1971*]. Elle peut être décrite par l'enchaînement d'octaèdres de niobium $[NbO_6]^{7-}$ générant le long de l'axe c des tunnels à section triangulaire (C), quadratique (A1) et pentagonale (A2). La maille est composée de 10 octaèdres $[NbO_6]^{7-}$ partageant deux à deux un sommet d'oxygène. Les sites A1 (coordination 12) et A2 (coordination 9) sont occupés par des ions K^+ et Li^+ , les sites C (coordination 9) par des ions Li^+ et Nb^{5+} . Les taux d'occupation dépendent de la composition du cristal. Pour un cristal de composition $K_{5,7}Li_{4,07}Nb_{10,23}O_{30}$, les taux d'occupation des sites A1 sont égaux à 87% pour K et 13% pour Li. Pour les sites A2, les taux d'occupation sont : 99% pour K et 1% pour Li tandis que pour les sites C les taux d'occupation sont de 94% pour Li et 6% pour Nb. La neutralité électrique est assurée par des lacunes de compensation de charges et la formule structurale du composé peut s'écrire : $(K_{1-u}Li_u)(K_{2-y}Li_y)(Li_{2-5z}Nb_z\Box_{4z})Nb_5O_{15}$. La structure de KLN apparaît ainsi quelque peu désordonnée.

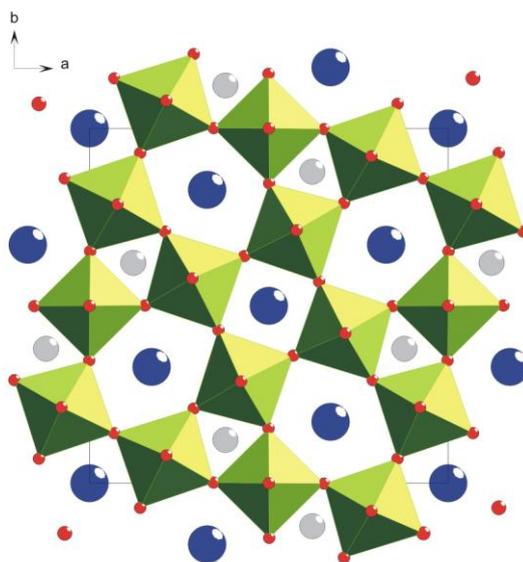
Le **tableau I.1** donne les différentes positions atomiques d'après Abrahams et coll. pour le cristal étudié.

Tableau I.1: Position des atomes dans la maille élémentaire de KLN *{Abr-1971}*

Atome	Position	x	y	Z
Nb(1)	2(b)	0	0.5	0,0019
Nb(2)	8(d)	0,07476 (4)	0,20803 (4)	0
0,873K(1)/0,127Li	2(a)	0	0	0,4965 (28)
0,989K(2)/0,017Li	4(c)	0,17240 (14)	0,67240 (14)	0,4894 (20)
0,942Li/0,058Nb	4(c)	0.3820	0,8820 (7)	0,4886 (55)
O (1)	8(d)	0,3469 (5)	0,9974 (5)	0,9571 (45)
O (2)	8(d)	0,1409 (4)	0,0690 (4)	0,9680 (29)
O (3)	4(c)	0,2898 (4)	0,7898 (4)	0,9682 (59)
O (4)	2(b)	0	0,5	0,5255 (92)
O (5)	8(d)	0,2861 (5)	0,4227 (6)	0,4593 (7)

2/ Structure du composé stoechiométrique

La structure de $K_3Li_2Nb_5O_{15}$ a été établie par Ferriol et coll. *{Fer-2009}*. C'est une structure de type bronze de tungstène quadratique appartenant au groupe d'espace centrosymétrique $P4/mbm$ (groupe ponctuel : $4/mmm$) contrairement à la solution solide qui appartient au groupe d'espace non-centrosymétrique $P4bm$ (groupe ponctuel : $4mm$). $K_3Li_2Nb_5O_{15}$ ne peut donc posséder de propriétés optiques non-linéaires. La **figure I.7** donne la structure du composé vue le long de l'axe c.

**Fig. I.7** Structure de $K_3Li_2Nb_5O_{15}$

Les sites A1 et A2 sont entièrement occupés par les cations K^+ et les sites C par les cations Li^+ . Les paramètres de maille ont pour valeurs : $a = 12,572 \text{ \AA}$ et $c = 4,010 \text{ \AA}$. Le **tableau I.2** donne les positions atomiques des différents ions de la structure.

Tableau I.2 Positions atomiques ($\times 10^4$) et paramètres d'agitation thermique équivalents ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)
{Fer-2009}

Atome	x	y	z	U(eq)*
Nb(1)	0	5000	0	11(1)
Nb(2)	2079(1)	746(1)	-10000	10(1)
K(1)	0	0	-15000	22(1)
K(2)	1725(1)	3275(1)	-5000	26(1)
Li(1)	3784(7)	1216(7)	-15000	6(2)
O(1)	-14(4)	3455(3)	0	40(2)
O(2)	0	5000	-5000	75(7)
O(3)	2901(3)	2099(3)	-10000	28(2)
O(4)	690(3)	1410(3)	-10000	23(1)
O(5)	2137(5)	781(5)	-15000	38(2)

*: U(eq) est défini comme égal à un tiers de la trace du tenseur U_{ij} orthogonalisé

3/ Etude des paramètres de maille

La première étude concernant les paramètres de maille a été faite par Abrahams et al *{Abr-1971}*. Pour le cristal de KLN ayant servi à la résolution de la structure ($K_{5.7}Li_{4.07}Nb_{10.23}O_{30}$), les paramètres de maille ont pour valeurs $a = 12,577 \text{ \AA}$ et $c = 4,015 \text{ \AA}$. Ces paramètres varient en fonction de la concentration en niobium et du rapport K/Li *{(Sco-1970), (Ike-1970)}*. Pour une concentration en niobium comprise entre 51 et 55%, la phase est quadratique et la valeur c décroît de 4,04 à 3,98 \AA tandis que a augmente de 12,56 à 12,60 \AA (**Fig I.8**).

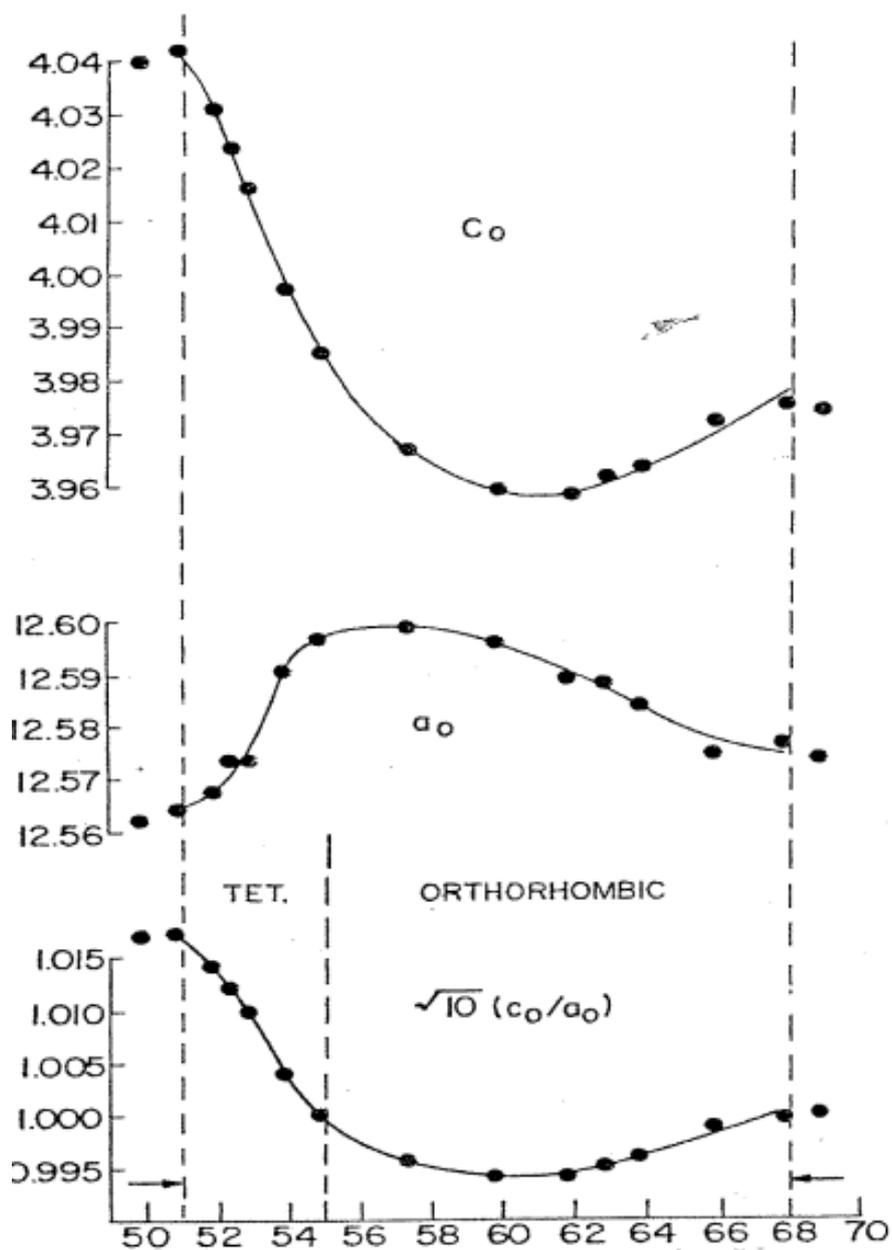


Fig I.8: Les paramètres de maille en fonction de la concentration de niobium *[Sco-1970]*

Peter et coll. *[Pet-2008]* ont trouvé une évolution similaire pour les paramètres de maille : c diminue progressivement avec l'augmentation de la concentration en niobium : de 4,036 à 4,009 Å pour une concentration en niobium comprise entre 51,5 et 53,5 mol%. Le rapport a/c augmente avec la quantité de niobium de 3,11 jusqu'à 3,14.

Le **tableau I.3** résume les résultats obtenus par d'autres auteurs. D'après ces données, on remarque qu'il y a des variations de paramètres liées à des compositions différentes et également à un manque de connaissance exacte des concentrations en niobium, lithium et

potassium. Cette méconnaissance est liée au fait que les cristaux ne peuvent pas être homogènes en composition étant issus d'une solution solide ternaire et qu'il peut y avoir une évaporation plus ou moins importante d'oxyde de lithium et/ou de potassium, venant modifier la composition exacte du cristal. Une autre étude des paramètres de maille a été réalisée par Ismailzade et al *{Ism-1973}*. Il a étudié l'évolution des paramètres de maille pour un cristal, dont la composition est inconnue, en fonction de la température en tenant compte du fait que la température de transition de phase para-ferroélectrique était 475°C (**Fig I.9**).

Tableau I.3 : Paramètres de maille en fonction de la concentration en Nb_2O_5

Auteurs	mol% Nb_2O_5	mol% K_2O	a (Å)	c (Å)
Ferriol et coll <i>{Fer-1999}</i>	52	30	12,572	4,033
	52,4	30	12,569	4,024
	53	30	12,568	4,018
Jiayue et coll <i>{Jia-2000}</i>	53	28,9	12,6	3,99
Kim et coll <i>{Kim-1999}</i>	54,4	26	12,593	3,988
Kim et coll <i>{Kim-2001}</i>	52,8	26,7	12,568	3,991
	52,2	28,9	12,551	4,009
	50,2	28,3	12,500	3,996
	51,7	29,9	12,525	3,997
Wan et coll <i>{Wan-2002}</i>	52,17	29,97	12,5576(1)	4,0234(1)
	51,04	29,7	12,5685(1)	4,0258(1)
Peter et coll <i>{Pet-2008}</i>	51,5	29	12,562(1)	4,0360(5)
	51,5	30	12,569(1)	4,0340(5)
	52,5	29	12,573(1)	4,0310(5)
	52,5	30	12,578(1)	4,0290(5)
	52,5	31	12,576(1)	4,0240(5)
	53,5	30	12,590(1)	4,0150(5)
	53,5	31	12,591(1)	4,0100(5)

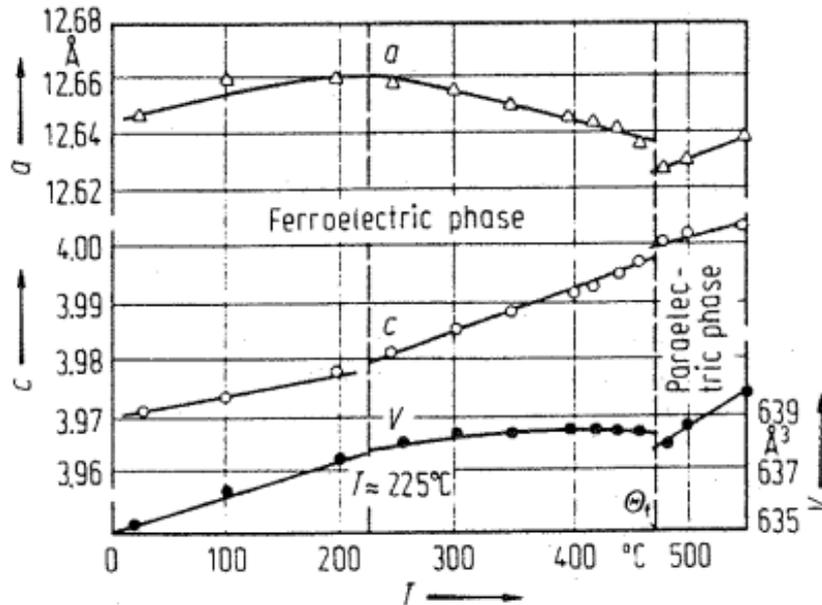


Fig I.9: Evolution des paramètres de maille en fonction de la température [Ism-1973]

Une autre étude a été faite par Xu et coll. [Xu-2001], sur l'influence de la composition en niobium et du rapport [K]/[Li] sur les propriétés physico-chimiques d'un cristal de KLN. La **figure I.10** illustre les résultats obtenus sur le paramètre de maille c . Xu et coll. ont également montré que la température de Curie des cristaux augmentait en même temps que le paramètre c quand la concentration en niobium diminuait.

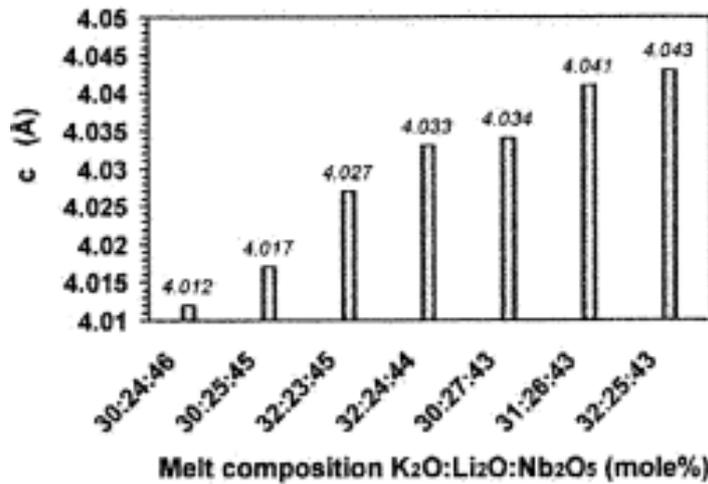


Fig I.10 : Evolution du paramètre c en fonction du changement de composition [Xu-2001]

La valeur maximale du paramètre c est de 4,043 Å pour une composition de 32 mol% K₂O, 25 mol% Li₂O et 43 mol% Nb₂O₅. On remarque que le changement de la concentration en niobium affecte ces paramètres beaucoup plus que le rapport [K]/[Li].

I.1.c – Croissance de fibres cristallines

Les premiers cristaux de KLN ont été obtenus par Bonner et coll. *[Bon-1967]* et Van Uitert et Coll. *[Van-1967]* par la technique de Czochralski. Cependant, d'autres méthodes ont été aussi utilisées : Kyropoulos *[Fuk-1970a]* et « top-seeded solution growth » (TSSG) *[Gie-1969]*. Dans tous les cas, ces techniques n'ont donné que des cristaux se fracturant facilement et dont la composition n'était pas homogène, résultat de la nature « solution solide » du matériau. C'est certainement cet inconvénient qui a freiné le développement commercial de KLN. Seules les techniques d'élaboration de fibres cristallines par la méthode LHPG (Laser Heated Pedestal Growth) mise au point au début des années 1980 par R.S. Feigelson *[(Fei-1985) (Fei-1986)]* ou par la technique « micro-pulling down » (μ -PD) due au professeur T. Fukuda dans les années 1990 *[(Yoo-1994a), (Yoo-1994b)]* conduisent à des cristaux homogènes en composition grâce aux forts gradients thermiques axiaux autorisant des vitesses de tirage élevées.

En effet, le coefficient effectif de distribution de chaque espèce est donné par la relation *[Bur-1953]*:

$$k_{\text{eff}} = \frac{k_0}{k_0 + (1 - k_0) \exp(-v\delta_c/D_l)}$$

dans laquelle k_0 est le coefficient de distribution donné par le diagramme de phases, D_l est le coefficient de diffusion dans le liquide, v est la vitesse de tirage et δ_c l'épaisseur de la couche de diffusion à l'interface de cristallisation. Pour $v \rightarrow 0$, k_{eff} tend vers k_0 tandis que lorsque v est suffisamment élevée, k_{eff} tend vers 1 et la concentration de l'espèce considérée dans le cristal est pratiquement égale à sa concentration dans le liquide. La composition est alors homogène tout au long de l'axe de tirage.

L'homogénéité de la composition conditionne fortement les performances du cristal. En effet, les propriétés physiques comme les indices de réfraction des cristaux de KLN varient en fonction de la composition *[Nag-1973]*. Le changement de composition dans des cristaux KLN affecte donc les propriétés électro-optiques et optiques non linéaires *[Van-1968]* à cause du changement de la valeur de la biréfringence avec la concentration en lithium. La longueur d'onde d'accord de phase non critique biréfringent est ainsi ajustable à la composition du cristal et va de 762 à 920 nm à la température ambiante comme le montre la **figure I.11**. Le calcul a été réalisé à partir des équations de Sellmeier *[(Dmi-1999), (Nag-1973)]*.

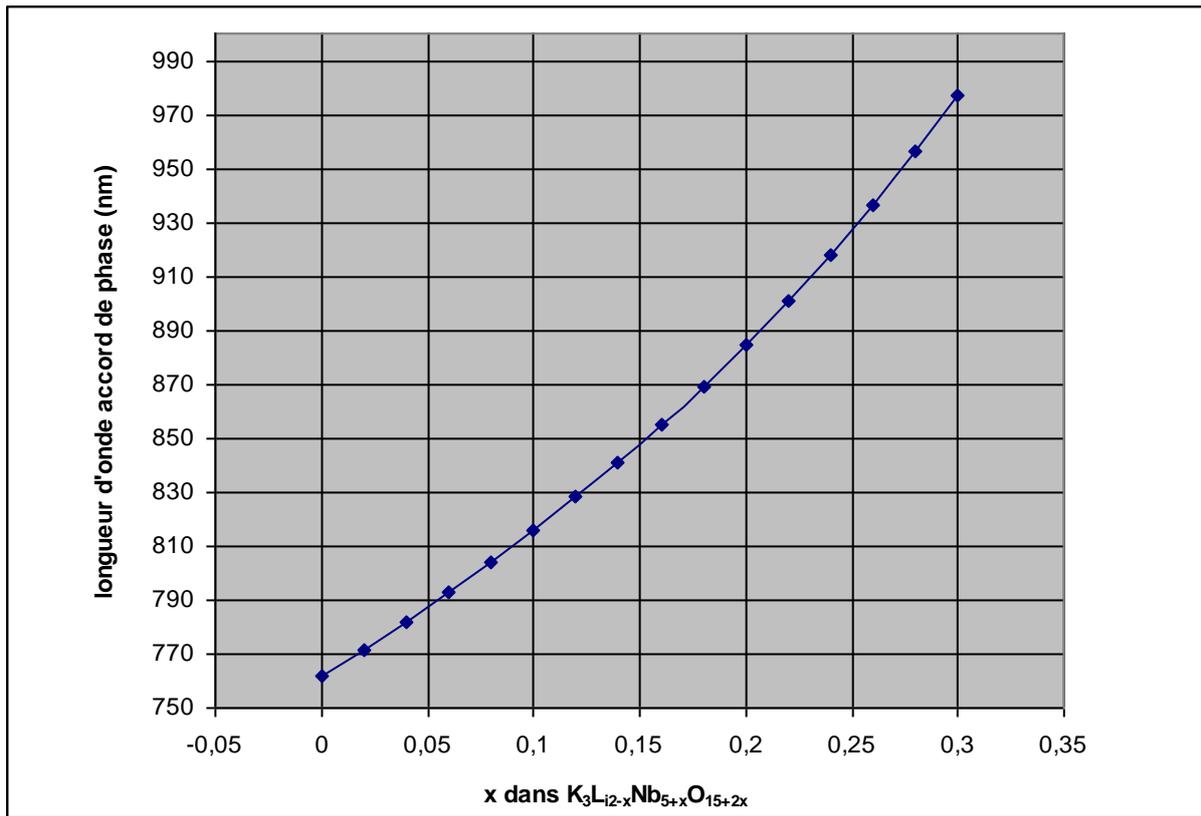


Fig I.11: Longueur d'onde d'accord de phase en fonction de la composition

1/ Croissance de fibres cristallines de KLN par la technique LHPG

Dans cette technique, un faisceau laser infra-rouge (CO_2) est focalisé sur l'extrémité d'un barreau céramique source de composition égale à celle du cristal que l'on veut élaborer. Lorsque l'extrémité du barreau source est fondue, un germe cristallin convenablement orienté est plongé dans la zone fondue. Il est ensuite progressivement retiré du liquide pour obtenir une fibre cristalline. Simultanément, la zone fondue est alimentée par le déplacement du barreau source. Le diamètre de la fibre est fixé par le rapport des vitesses de déplacement du germe et du barreau source. La **figure I.12** illustre le principe de cette technique.

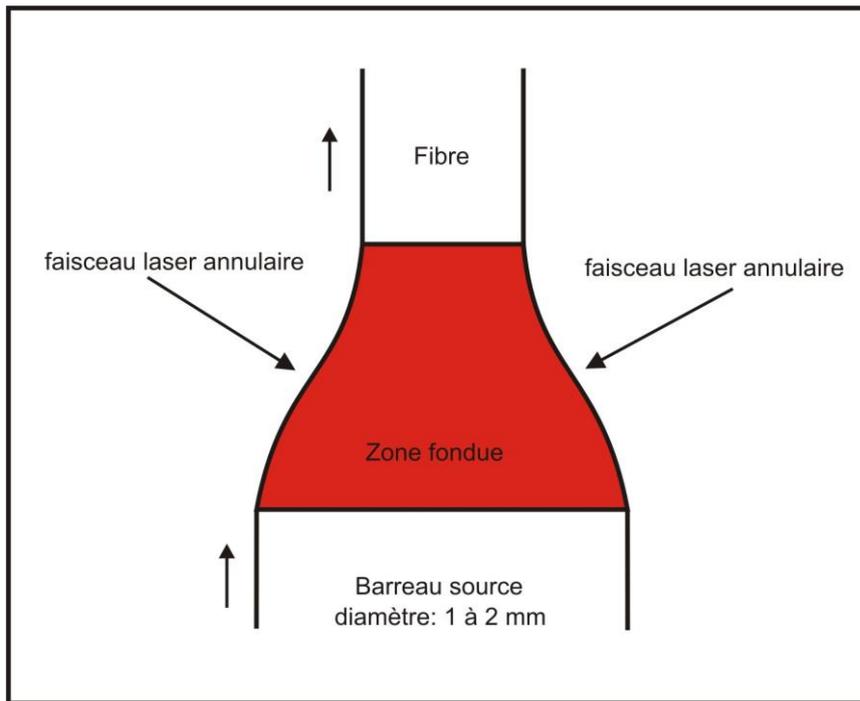


Fig. 1.12 Schéma de principe de la technique LHPG

Les premières fibres de KLN ont été obtenues par Ferriol et coll. *[Fer-1997]* pour une composition du barreau source correspondant à la formule : $K_3Li_{1,76}Nb_{5,24}O_{15,48}$ ($x = 0,24$). Avec des vitesses de tirage comprises entre 20 et 33 $mm.h^{-1}$, les fibres obtenues, orientées selon l'axe a , étaient homogènes en composition tout au long de l'axe de tirage comme l'ont montré des mesures par microsonde EDX (**fig I.13**).

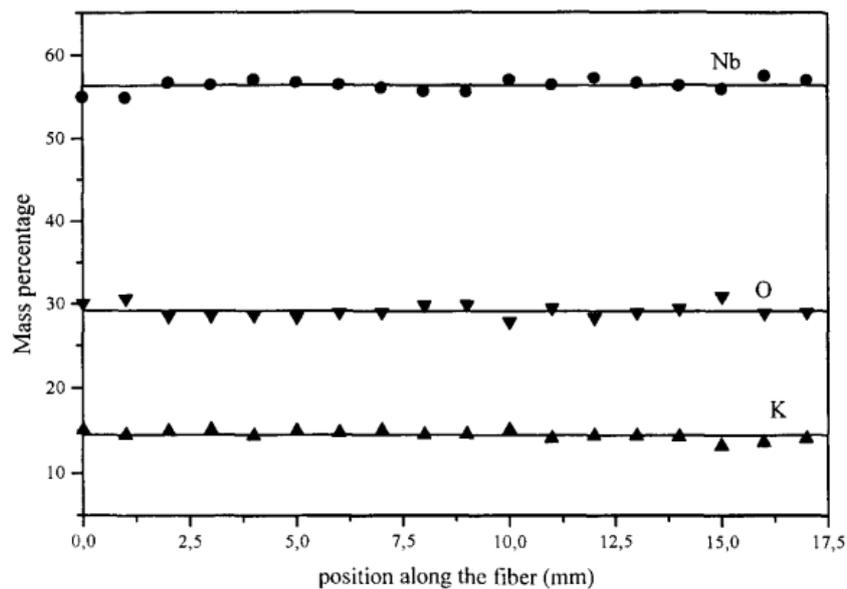


Figure I.13 Evolution des pourcentages massiques en K, Nb et O le long d'une fibre de KLN de composition $K_3Li_{1,76}Nb_{5,24}O_{15,48}$ *[Fer-1997]*

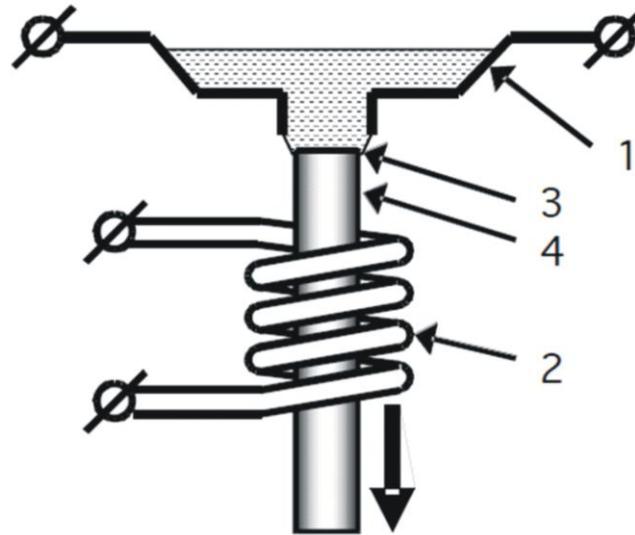
Dans un autre article, les mêmes auteurs *{Fou-1996}* ont obtenu dans les mêmes conditions des fibres de KLN dopées néodyme de bonne qualité afin d'étudier les propriétés spectroscopiques de l'ion Nd^{3+} dans le but de réaliser l'addition de fréquences de l'émission à 1064 nm du néodyme et de celle du laser de pompage (800 nm) pour obtenir un rayonnement dans le bleu vers 450 nm.

Simultanément, Matsukura et coll. *{Mat-1997}* ont obtenu des fibres de KLN orientées selon l'axe c à partir d'un barreau source correspondant à la composition : $\text{K}_3\text{Li}_{1.7}\text{Nb}_{5.3}\text{O}_{15.6}$ ($x=0.3$) et avec une vitesse de tirage de 11 mm.h^{-1} . L'homogénéité de composition a été déterminée à partir de l'égalité des températures de Curie du monocristal et du barreau céramique source. Dans une autre publication *{Mat-1999}*, les auteurs ont obtenu des fibres de KLN pour des compositions $\text{K}_3\text{Li}_{2-x}\text{Nb}_{5+x}\text{O}_{15+2x}$ avec $x=0,3$ et $x=0,15$. A partir d'un germe orienté selon $\langle 110 \rangle$, une fibre de même orientation a été obtenue pour la composition $x=0,3$ tandis qu'avec un germe céramique, une fibre orientée selon $\langle 111 \rangle$ a été obtenue pour la composition $x=0,1$. L'homogénéité en composition des fibres a été contrôlée par mesure de la température de Curie. Dans une étude sur l'influence de la vitesse de tirage sur le contrôle du diamètre des fibres, Matsukura et coll. *{Mat-2000}* ont montré que pour des fibres de KLN de composition $x=0,3$ et $x=0,15$ orientées selon $\langle 110 \rangle$, une augmentation de la vitesse de tirage entraînait une diminution des fluctuations de diamètre et donc un meilleur contrôle de celui-ci. La plus petite variation de diamètre mesurée pour la composition $x=0,3$ a été de 1,8 % pour une vitesse de tirage de 66 mm.h^{-1} et pour la composition $x=0,15$, la plus petite variation a été de 1,7 % pour une vitesse de tirage de 40 mm.h^{-1} . Dans une autre publication *{Mat-2000a}*, les mêmes auteurs indiquent que plusieurs fibres de KLN correspondant à des compositions initiales $x=0,3$; $0,15$ et 0 ont été tirées avec une vitesse de 98 mm.h^{-1} . La mesure des températures de Curie des fibres obtenues pour les compositions $x=0$ et $x=0,15$ a montré qu'elle ne coïncidait pas avec celle des barreaux source, et donc que leur composition n'était pas homogène.

Enfin, très récemment, Maxwell et coll. *{Max-2010}* revendiquent avoir obtenu des fibres de KLN correspondant à des compositions $x=0,2$ et $x=0,06$ pour des vitesses de tirage comprises entre 20 et 40 mm.h^{-1} .

2/ Croissance de fibres cristallines de KLN par la technique μ -PD

La technique de la micro-goutte pendante (μ -PD) a été décrite pour la première fois par Yoon et coll. [\[Yoo-1994a\]](#). La **figure I.14** en résume le principe.



1: creuset en Pt, 2: anneau de recuit
3: interface liquide-solide, 4: cristal en croissance

Fig. I.14 Schéma de principe de la méthode de la goutte pendante (d'après [\[Fuk-2007\]](#))

La poudre du mélange correspondant à la composition du cristal que l'on veut élaborer est placée dans un creuset de platine chauffé par résistivité et dont le fond est muni d'un capillaire cylindrique de faible diamètre (typiquement entre 0,6 et 1 mm). A la fusion, une goutte de liquide se forme à l'extrémité du capillaire. Un germe d'orientation définie est alors placé au contact du liquide et entraîné vers le bas permettant au liquide de sortir de la zone chaude et donc de cristalliser. Un anneau de recuit (after-heater) permet de fixer et contrôler les gradients thermiques. La géométrie du capillaire peut être modifiée afin de réaliser la croissance de cristaux à section carrée ou rectangulaire, voire même de plaquettes. Si les vitesses de tirage sont suffisantes, les cristaux sont homogènes en composition (voir page 30).

Plusieurs publications font état de la croissance de fibres de KLN par cette technique [\[Yoo-1994c\]](#), [\[Yoo-1994d\]](#), [\[Mor-1994\]](#), [\[Ima-1997\]](#), [\[Cha-1998\]](#), [\[Yoo-1998\]](#). A partir de bains de composition initiale s'étendant de 26 à 34 mol% K_2O et de 40 à 54 mol% Nb_2O_5 et de germes orientés selon l'axe a ou c, les chercheurs du groupe du professeur Fukuda ont élaboré sous air des fibres transparentes, sans inclusions ni bulles, de diamètres compris entre 400 et 800 μm et de longueurs allant jusqu'à 100 mm (**Fig I.15**). Les vitesses de tirage étaient

comprises entre 6 et 120 $\text{mm}\cdot\text{h}^{-1}$. Les fibres présentaient également une bonne homogénéité axiale en composition (**Fig I.16**) avec toutefois une diminution de la longueur d'onde d'accord de phase au fur et à mesure du tirage.

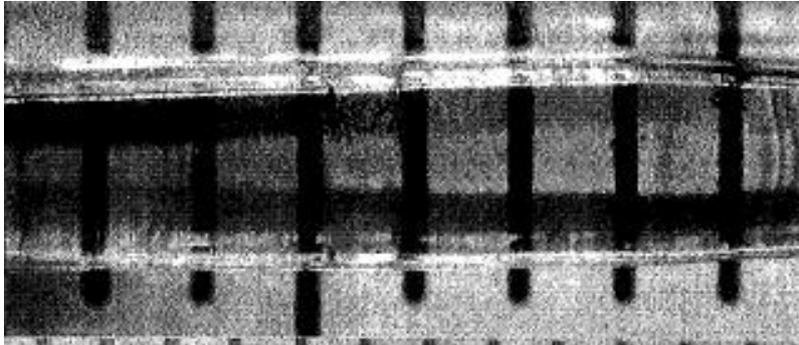


Fig. I.15 Exemple de fibre de KLN (composition du bain de départ : 30 mol% K_2O , 50 mol% Nb_2O_5) tirée à $6 \text{ mm}\cdot\text{h}^{-1}$ [Cha-1998]

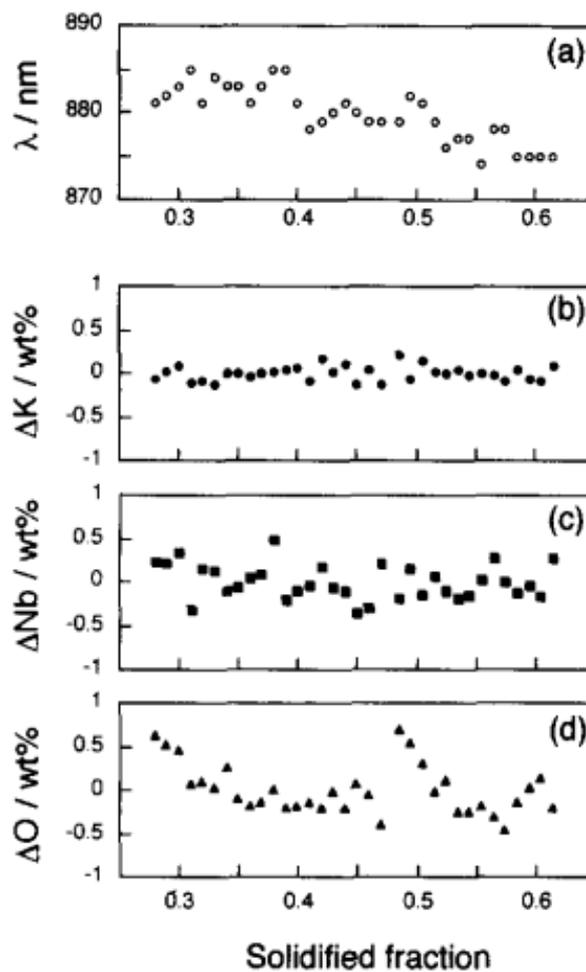


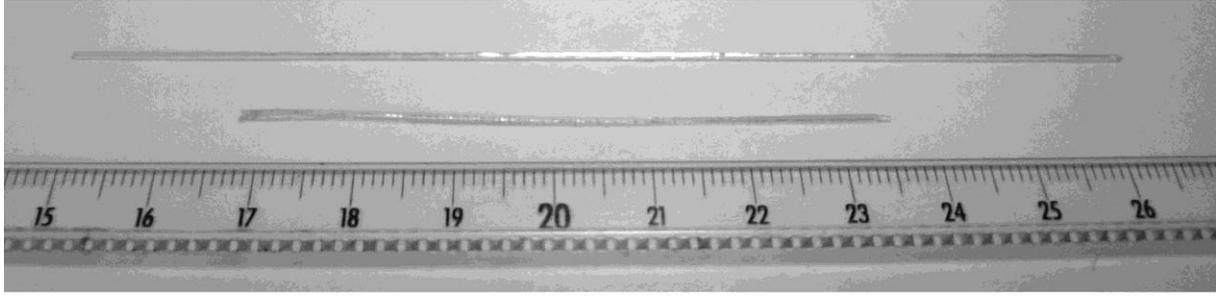
Fig. I.16: Homogénéité d'une fibre de KLN : variation de la longueur d'onde d'accord de phases (a) et des concentrations en K (b), Nb (c) et O (d) en fonction de la fraction solidifiée g [Ima-1997]

En 2007, Imaeda et Imai rapportent la croissance de plaquettes de KLN de bonne qualité de largeur 15 mm, d'épaisseur 1 mm et de longueur jusqu'à 120 mm à partir d'un germe d'orientation $\langle 110 \rangle$ [Ima-2007] (**Fig. I.17**). La composition initiale des matériaux de départ était de 30 mol% K_2O et de 47 à 52 mol% Nb_2O_5 . Les vitesses de tirage étaient comprises entre 18 et 100 $mm.h^{-1}$. Les auteurs ont remarqué que pour une composition de départ donnée, la longueur d'onde d'accord de phase diminuait quand la vitesse de tirage augmentait. On peut penser que ce phénomène pourrait être lié à une évaporation de l'oxyde de lithium plus importante aux faibles vitesses qu'aux fortes vitesses de tirage.

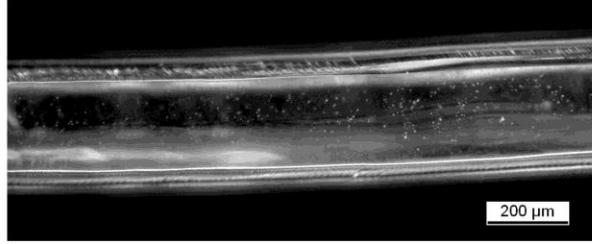


Fig. I.17 Plaquette de KLN obtenue par la technique μ -PD [Ima-2007]

En 2009, Ferriol et coll. ont montré qu'il était possible d'obtenir, à partir d'un mélange de départ de même composition et pour des vitesses de tirage comprises entre 18 et 42 $mm.h^{-1}$, des fibres du composé stoechiométrique $K_3Li_2Nb_5O_{15}$ transparentes, sans fractures, ni inclusions ou bulles [Fer-2009]. (**Fig. I.18**). Une étude par spectroscopie Raman a montré que les fibres étaient homogènes en composition tout au long de l'axe de tirage. Les cristaux de cette phase ont été montrés comme non optiquement actifs pour le doublage de fréquences car ils appartiennent à un groupe d'espace centrosymétrique ($P4/mbm$), ce qui a été confirmé par l'absence de transition ferro-paraélectrique.



(a)



(b)

Fig I.18: *Fibres monocristallines de KLN stœchiométrique (a) et agrandissement ($G \times 50$) (b)*
{Fer-2009}

I.1.d – Spectroscopie Raman de KLN

Les modes vibrationnels dans une maille de KLN sont $21A_1(z) + 16A_2 + 15B_1 + 20B_2 + 39E(x) + 39E(y)$ *{Bur-1970}*, ce qui fait au total 150 modes normaux. Les lettres x, y et z sont les directions de polarisation et seuls les modes A_2 ne sont pas actifs en Raman. L'explication détaillée se trouve dans les tables internationales de cristallographie *{Rei-1983}*.

Les tenseurs de diffusion Raman sont les suivants *{Lou-1965}*:

$$A_1(Z) : \begin{bmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{bmatrix} \quad B_1 : \begin{bmatrix} c & 0 & 0 \\ 0 & -c & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad B_2 : \begin{bmatrix} 0 & d & 0 \\ d & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad E(x) : \begin{bmatrix} 0 & 0 & e \\ 0 & 0 & 0 \\ e & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad E(y) : \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & e \\ 0 & e & 0 \end{bmatrix}$$

Les spectres Raman donnés par certains auteurs concernant les vibrations de l'octaèdre de niobium dans un cristal de SBN *{Xia-1996}*, un cristal de BNN *{Bou-1980}* ou un cristal de LN *{Sch-1966}* sont comparables et montrent les mêmes caractéristiques. Les différences dans la structure sont uniquement dues à la nature des atomes occupant les sites entre les octaèdres. Généralement, pour les cristaux de type bronze de tungstène, même si la structure est ordonnée ou désordonnée, on distingue les modes de vibration internes de l'octaèdre de

niobium et les modes de vibration externes *[Ros-1970]*. Ces modes de vibration externes sont localisés dans le domaine des basses fréquences et ont une grande largeur à mi-hauteur. Un octaèdre XY_6 de symétrie O_h possède 15 degrés de liberté de vibrations internes dont six sont des modes normaux ν_j (**Fig I.19**). Ils peuvent être représentés de la façon théorique suivante :

$$A_{1g} (R) + E_g (R) + 2T_{1u} (IR) + T_{2g} (R) + T_{2u} (\text{inactif}).$$

Les indices "g" et "u" représentent des vibrations symétriques et antisymétriques respectivement. Les lettres (R) et (IR) représentent les modes actifs, respectivement, en Raman et en InfraRouge. ν_1 correspond à A_{1g} , ν_2 correspond à E_g , ν_3 et ν_4 à $2T_{1u}$, ν_5 à T_{2g} et ν_6 correspond à T_{2u} . ν_1 , ν_2 et ν_3 sont des modes de vibrations d'élongation, ν_4 , ν_5 et ν_6 sont des modes de vibration de déformations. Ainsi, les modes de vibration internes se répartissent en trois modes caractéristiques en Raman et deux modes caractéristiques en infrarouge appartenant aux modes de vibration internes *[Wan-2002]* de l'octaèdre $[NbO_6]^{7-}$.

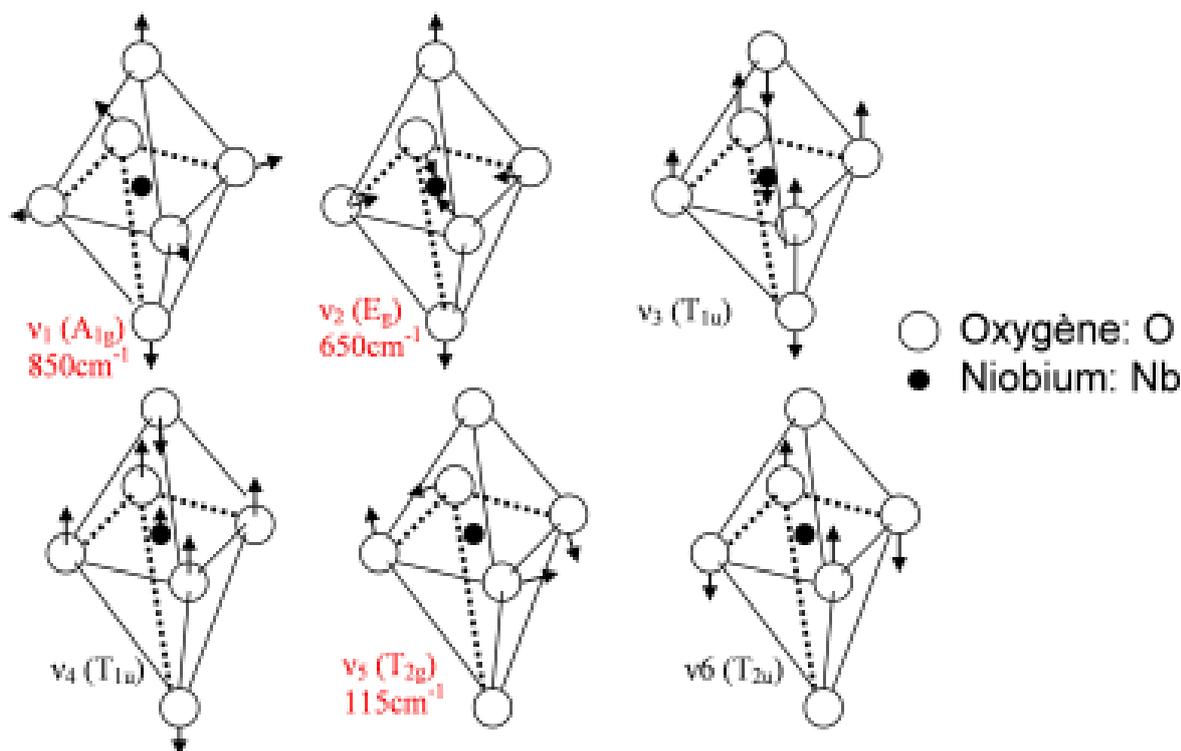


Fig I.19: Les modes normaux de vibrations internes de l'octaèdre NbO_6 *[Kim-1999]*

Une étude exhaustive de KLN par spectroscopie Raman a été réalisée par Fortin en 1996 *[For-1996]*. La **figure I.20** illustre les bandes observées sur les spectres Raman obtenus à température ambiante en fonction de la polarisation *[For-1996]*. Malgré des bandes larges et mal résolues, on peut regrouper ces spectres en trois groupes.

Le premier groupe correspond aux polarisations Z(XX)Y, Z(YY)X et Z(XY)X. Ces spectres montrent quelques bandes vers 64, 180, 300, 564, 618 et 826 cm^{-1} . Ces modes visibles ne correspondent pas à tous les modes prédits par la théorie des groupes.

Le deuxième groupe est formé par les spectres correspondants aux polarisations X(ZX)Y et X(YZ)Y. Ces spectres sont mal résolus mais, d'une manière générale, on distingue 3 régions : la première zone entre 0 et 100 cm^{-1} est formée par un pic très intense. La deuxième zone entre 100 et 350 cm^{-1} contient plusieurs pics qui forment une bande très large. Enfin, à partir de 500 cm^{-1} et jusqu'à 700 cm^{-1} il existe deux modes mal résolus.

Le troisième groupe correspond au spectre obtenu en polarisation Y(ZZ)X. Ce spectre, très intense, est formé par plusieurs pics. Dans la région 10 – 400 cm^{-1} , on observe au moins 5 pics 78, 130, 192, 272, 358 cm^{-1} . Dans la deuxième région (450-750 cm^{-1}), il existe un pic très intense. Finalement, dans la troisième région (au-delà de 750 cm^{-1}) deux bandes peu intenses sont mises en évidence (820 et 871 cm^{-1}).

Vu que les bandes sont mal résolues et qu'il est impossible de mettre en évidence tous les modes prédits par la théorie des groupes, on peut conclure que cet échantillon possède une composition éloignée de la composition stoechiométrique *{For-1996}*.

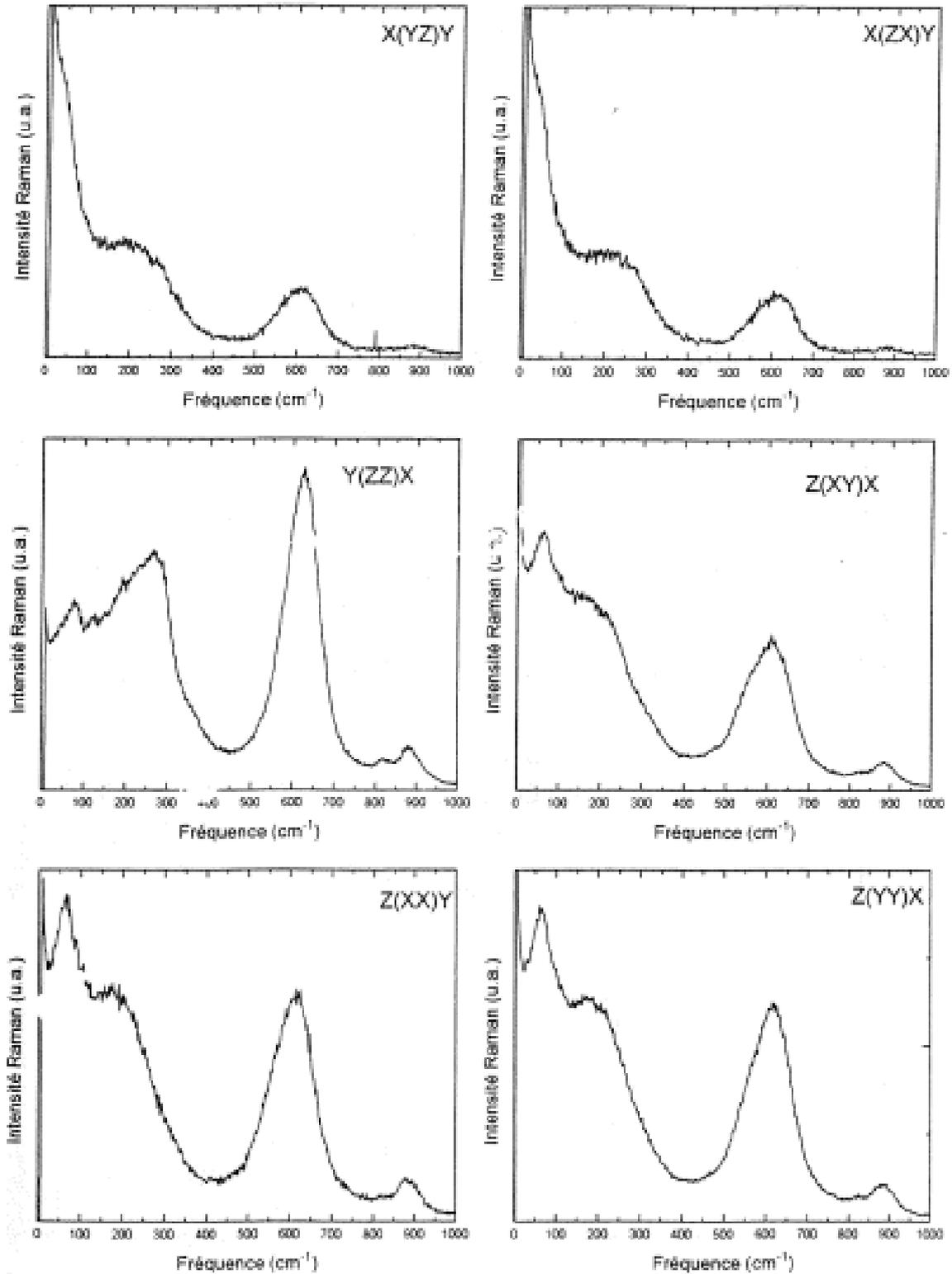


Fig I.20 Spectres Raman à température ambiante {For-1996}.

De plus, quelques expériences ont été faites pour observer l'évolution des bandes du spectre Raman en fonction de la composition ainsi que de la température. La **figure I.21** [For-1996] montre l'évolution du spectre en fonction de la température. Selon Fortin, les trois

bandes (basse fréquence, à 650cm^{-1} et à 875cm^{-1}) évoluent énormément en fonction de la température. L'intensité de la bande à basse fréquence augmente en augmentant la température alors que les deux autres bandes diminuent.

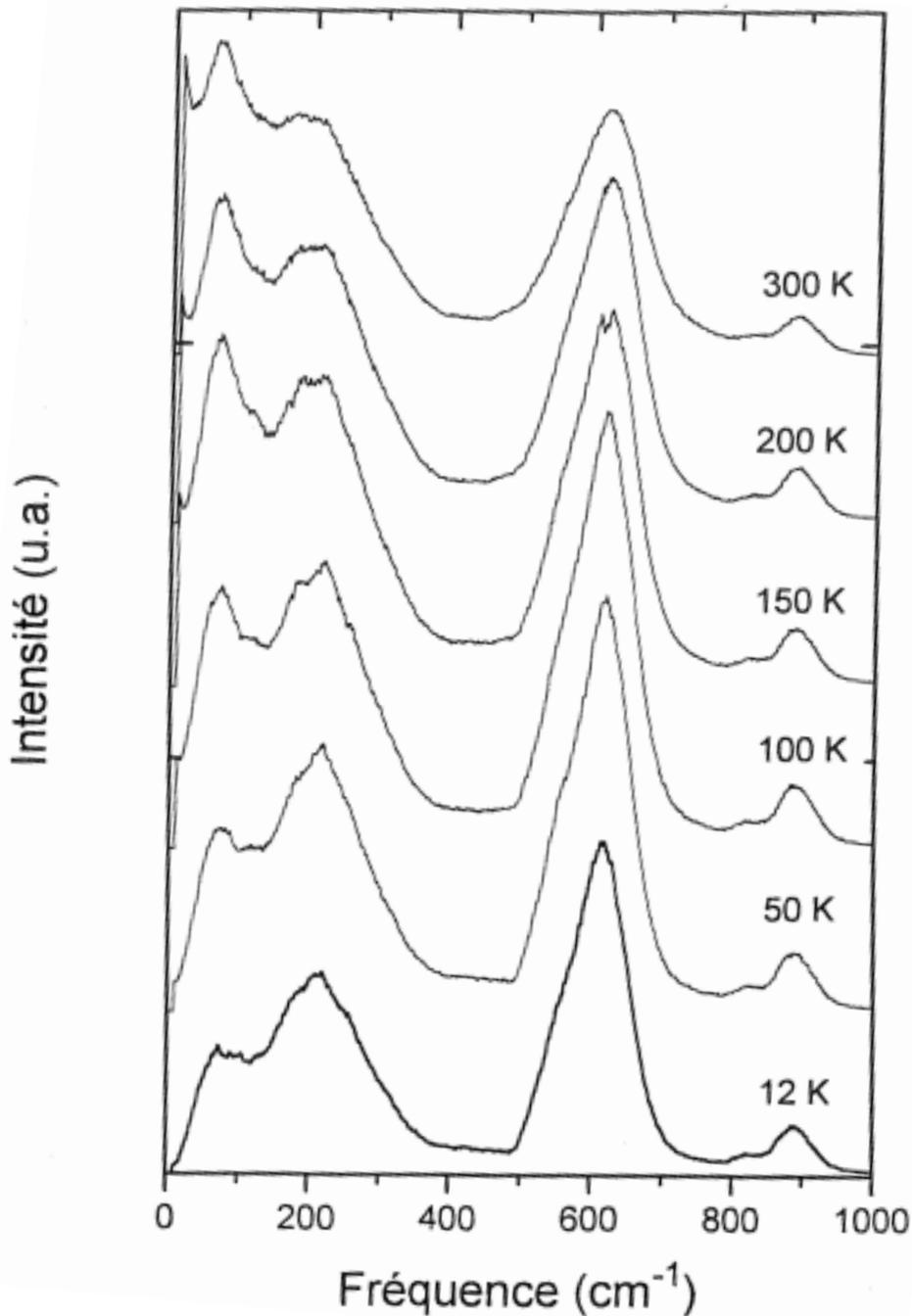


Fig I.21: Evolution des spectres Raman en fonction de la température {For-1996}.

D'une façon plus détaillée, la **figure I.22** montre que l'intensité de la bande à basse fréquence ($50\text{-}300\text{ cm}^{-1}$) atteint un maximum pour une température proche de la température

de transition de phase para-ferroélectrique. Au-delà de cette température ($\sim 500^\circ\text{C}$), l'intensité diminue progressivement. Par contre, le pic qui se trouve autour de 650cm^{-1} et qui correspond au 2^{ème} mode de vibration interne se décale vers les basses fréquences et son intensité diminue fortement.

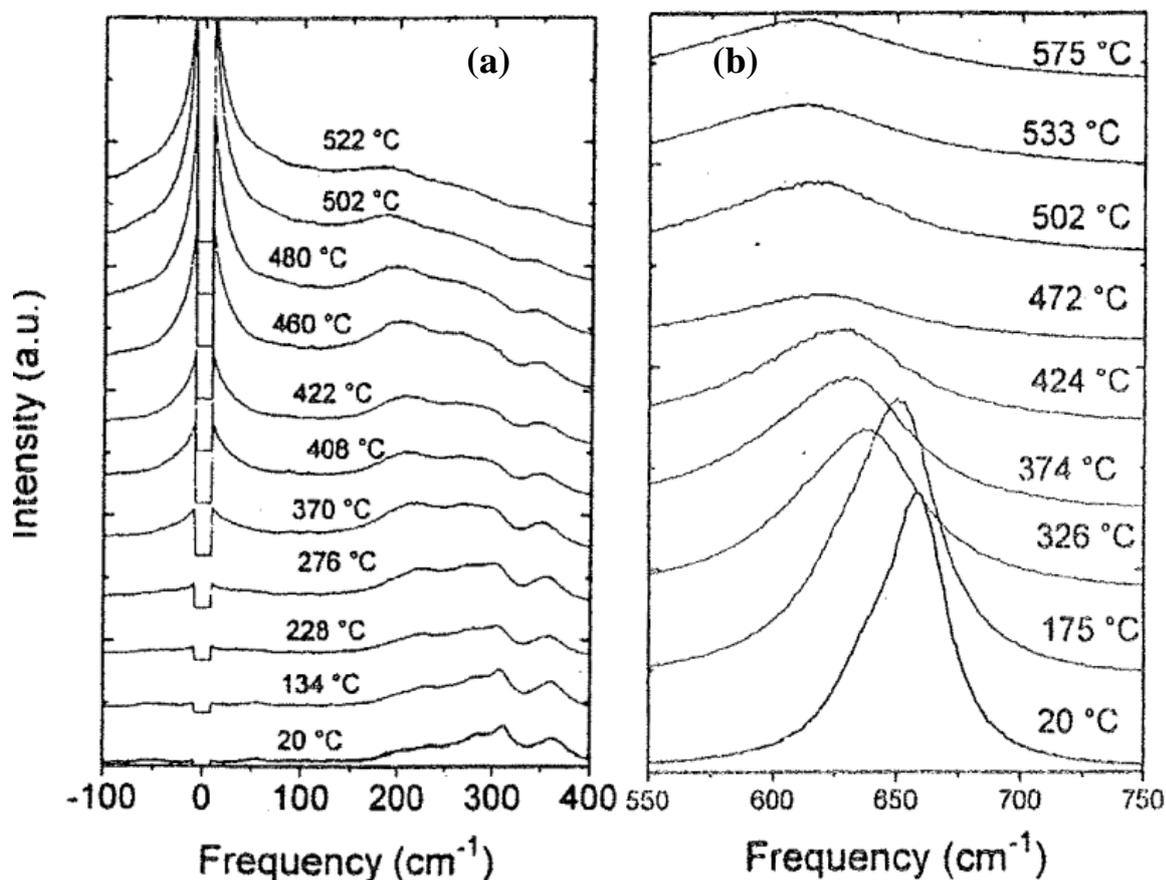


Fig I.22: Evolution des spectres Raman en fonction de la température (a) basse fréquence (b) 1er mode de vibration (ν_2) à 650cm^{-1} [For-1997].

Fortin a expliqué dans son étude [For-1997] que la concentration en niobium affecte les modes de vibrations d'un spectre Raman. L'intensité de la bande correspondant au 2^{ème} mode de vibration (vers 650cm^{-1}) diminue en augmentant la concentration en niobium. De plus, la bande se déplace vers les fréquences plus faibles quand la concentration en niobium augmente (Fig I.23). D'après la position de cette bande à température ambiante, il serait possible de calculer la concentration en niobium d'un échantillon de KLN. L'évolution observée serait due à la substitution des atomes de lithium par des atomes de niobium dans des sites localisés autour de l'octaèdre $[\text{NbO}_6]^{7-}$.

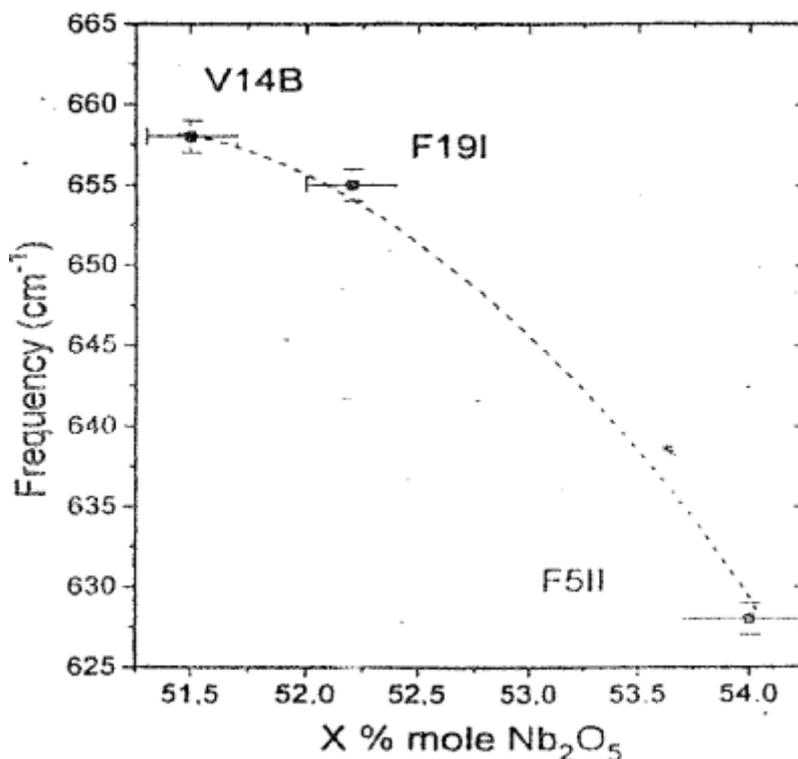


Fig I.23 Fréquence du 1er mode de vibration (ν_2) en fonction de la concentration de niobium {For-1997}

Deux autres études plus détaillées ont été faites par Xia et coll. {Xia-1997} et Kim et coll. {Kim-1999}. Les auteurs ont étudié les bandes correspondant aux trois modes de vibration internes actifs en Raman. La **figure I.24** montre le spectre obtenu par Xia et coll. pour un échantillon de KLN dont la composition est de 29,6 mol% K₂O, 19,7 mol% Li₂O et 50,7 mol% Nb₂O₅. Ce spectre contient 3 bandes correspondant aux modes de vibration de l'octaèdre [NbO₆]⁷⁻. La 1^{ère} bande (ν_3) est divisée en 3 pics (207/238/290 cm⁻¹), la 2^{ème} bande (ν_2) se trouve autour de 645 cm⁻¹ et la 3^{ème} bande (ν_1) se situe vers 876 cm⁻¹. Les deux autres bandes (360 et 460 cm⁻¹) correspondent aux modes de vibration externes de l'octaèdre [NbO₆]⁷⁻.

Le spectre obtenu par Kim et coll. pour un cristal de composition 26 mol% de K₂O, 11,7 mol% Li₂O et 54,4 mol% de Nb₂O₅ montre aussi trois bandes correspondant aux trois modes de vibrations internes. Par contre, quelques pics dans ce spectre sont un peu décalés par rapport aux pics observés dans le spectre de Xia et coll. La 1^{ère} bande se trouve dans le domaine des basses fréquences et elle est divisée en trois pics (211/257/279 cm⁻¹), la 2^{ème} bande (ν_2) se trouve vers 626 cm⁻¹ et la dernière bande (ν_1) est autour de 878 cm⁻¹.

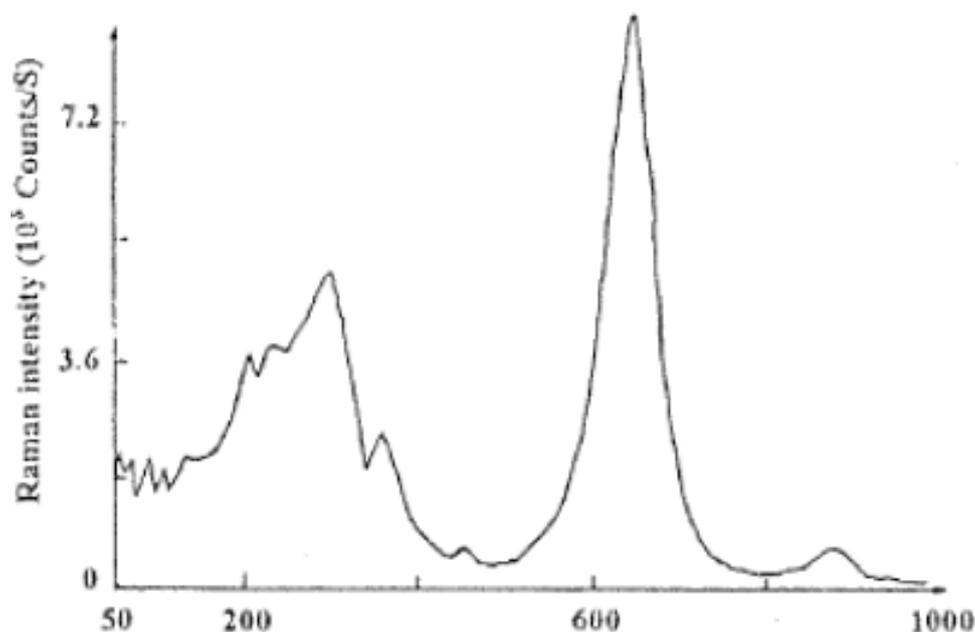


Fig I.24: Spectre Raman obtenu en polarisation $X(ZZ)Y$ {Xia-1997}

I.1.e – Transmission optique de KLN

Plusieurs études ont été menées sur la transmission optique des cristaux de KLN obtenus par Czochralski ou TSSG {Yoo-1995}, {Kar-1998}, {Xu-1999}, {Jia-2000}, {Li-2000}, {Kim-2001}, {Kim-2002}. A titre d'exemple, la **figure I.25** illustre les résultats obtenus par Kim et coll. {Kim-2001} entre 200 à 2500 nm. Comme le montre la figure, KLN est transparent sur toute l'étendue du domaine de longueur d'onde étudié avec un seuil d'absorption dans l'UV de 370 nm et une transmittance maximale de 75%. Dans le visible (400-800 nm), la transmission évolue d'environ 50% à 70%. Les études effectuées ont également montré que le seuil d'absorption UV diminuait quand la concentration en lithium du cristal augmente ainsi que l'illustre la **figure I.26** {Xu-1999}.

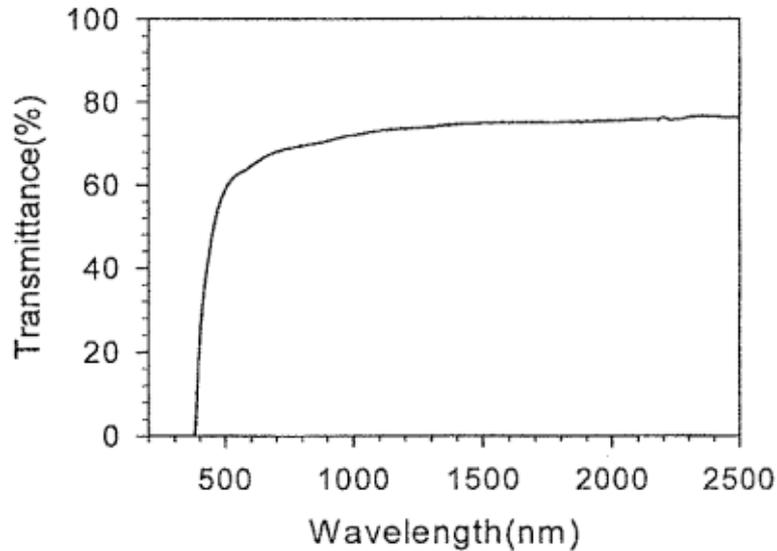


Fig I.25: Spectre de transmission d'un cristal de KLN [Kim-2001]

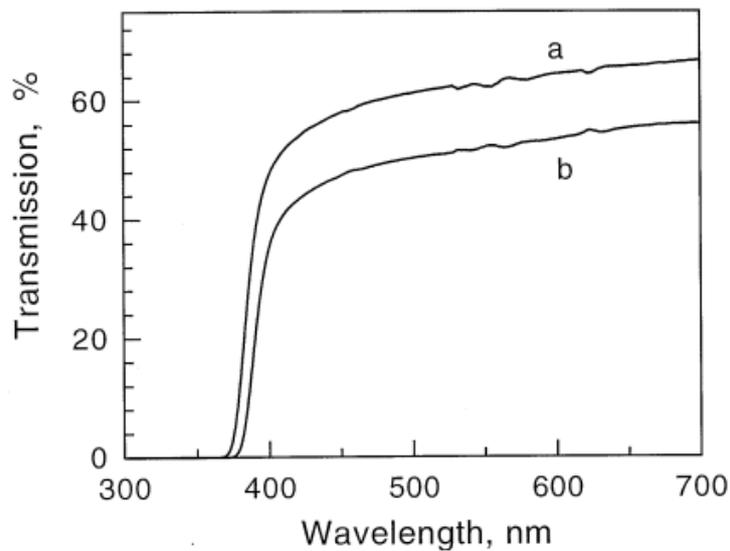


Fig I.26: Spectres de transmission de cristaux de KLN de composition :
(a) : 19,8 mol% Li_2O , 52,1 mol% Nb_2O_5 , (b): 17,8 mol% Li_2O , 53,5 mol% Nb_2O_5 [Xu-1999]

En ce qui concerne les fibres de KLN, Ferriol et Boulon ont donné l'évolution du coefficient d'absorption en fonction de la longueur d'onde pour des cristaux $\text{K}_3\text{Li}_{2-x}\text{Nb}_{5+x}\text{O}_{15+2x}$ de composition $x=0,15$; $0,20$ et $0,24$ [Fer-1999] obtenus par LHPG. Les résultats confirment la diminution de longueur d'onde du seuil d'absorption UV quand le taux de lithium augmente et montrent que la transmission atteint pratiquement 100%, contrairement aux cristaux massifs obtenus par les techniques de croissance conventionnelles (Fig I.27).

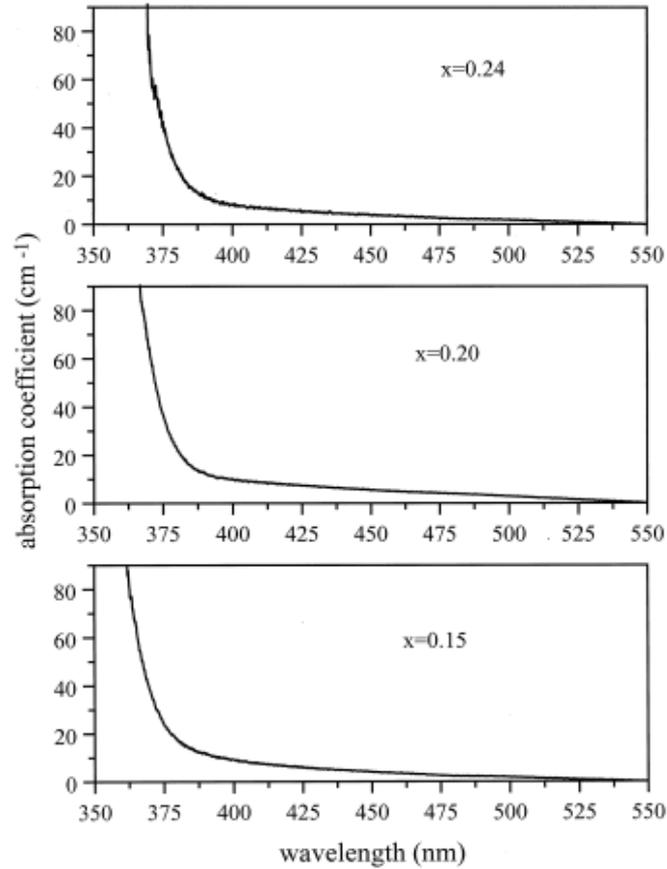


Fig I.27: Coefficients d'absorption de cristaux de KLN $K_3Li_{2-x}Nb_{5+x}O_{15+2x}$ de composition : $x=0,15 ; 0,20$ et $0,24$ {Fer-1999}

Récemment, ces observations ont été confirmées par Maxwell et coll. {Max-2010} qui ont étudié des fibres de KLN correspondant aux compositions $x=0,2$ et $x=0,06$ (**Fig I.28**).

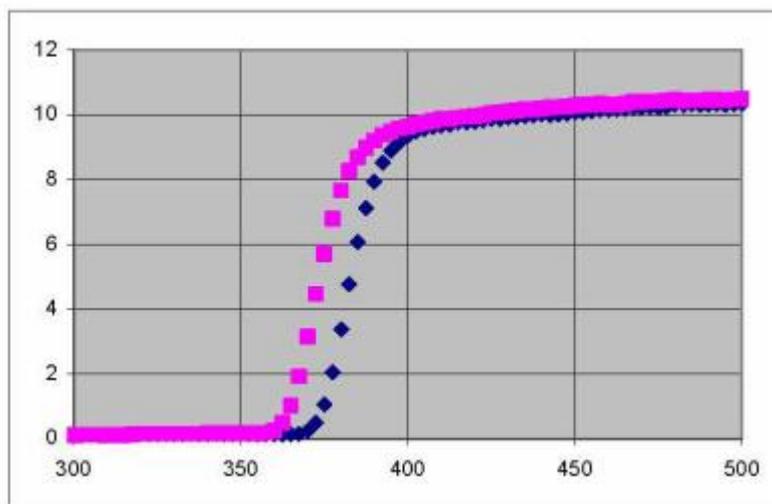


Fig I.28: Spectres de transmission de cristaux de KLN $K_3Li_{2-x}Nb_{5+x}O_{15+2x}$ de composition : $x=0,06$ (carrés) et $0,20$ (losanges) {Max-2010}

I.2 – Fluoroborate de calcium

Les lasers compacts à solide qui émettent des radiations dans la gamme ultraviolette trouvent de plus en plus d'applications dans de nombreux domaines comme la médecine (chirurgie oculaire), la biologie, la science des matériaux (micro-usinage), la communication (stockage optique de l'information). Il n'existe aucun cristal dans lequel il soit possible de générer directement un effet laser ultra-violet. La seule solution est donc de convertir une fréquence infra-rouge (1064 nm par exemple) en fréquence ultra-violette soit par doublages successifs (1064 nm → 532 nm → 266 nm), soit par addition de fréquences (1064 nm + 532 nm → 355 nm ou 1064 nm + 266 nm → 213 nm). Parmi les matériaux envisageables, les cristaux de la famille des borates sont intéressants. Ils possèdent en effet un large domaine de transparence, un seuil de dommage optique élevé et une biréfringence modérée. Parmi les cristaux disponibles, on peut citer : β -BaB₂O₄ (BBO), LiB₃O₅ (LBO), CsB₃O₅ (CBO) et CsLiB₆O₁₀ (CLBO) *{(Tan-1992), (Che-1989), (Wu-1993), (Mor-1995)}*. Chaque cristal a des avantages et des inconvénients au premier rang desquels se situe leur hygroscopicité ou leur déliquescence. Cependant, le fluoroborate de calcium Ca₅(BO₃)₃F (CBF) ne présente pas ces inconvénients et est, de plus, chimiquement stable. C'est un matériau nouveau qui reste actuellement peu étudié.

I.2.a – Structure cristallographique de Ca₅(BO₃)₃F

La structure de CBF est similaire à celle des composés RECa₄O(BO₃)₃ (RE=terre rare) qui sont des matériaux non-linéaires également prometteurs *{Viv-2002}*. La structure du fluoroborate de calcium (Ca₅(BO₃)₃F) a été décrite par Lei et coll. *{Lei-1989}*. C'est un matériau biaxe négatif de symétrie monoclinique (groupe d'espace: Cm, groupe ponctuel : m) non centrosymétrique *{Nor-1992}*, dont les paramètres de maille sont: a = 8,125(3) Å, b = 16,051(5) Å, c = 3,538(2) Å, et $\beta = 100,90(4)^\circ$. Il y a deux unités structurales par maille (Z=2). La maille élémentaire de Ca₅(BO₃)₃F (**Fig I.29**) est constituée de triangles BO₃ et d'octaèdres CaO₄F₂. Ce sont ces triangles qui sont responsables des propriétés optiques non-linéaires de ce type de borates alors que les octaèdres contribuent de façon quasi-nulle *{Lei-1989}*. Le **tableau I.4** donne les coordonnées atomiques de la maille élémentaire.

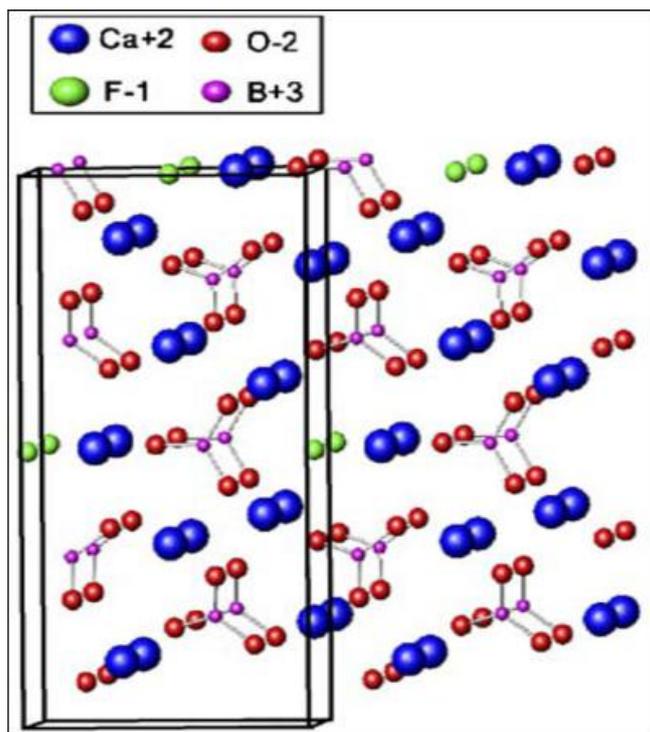


Fig I.29: La structure monoclinique de $(Ca_5(BO_3)_3F)$ vue le long de l'axe c *{Che-2006}*

Tableau I.4 Coordonnées atomiques et paramètres d'agitation thermique équivalents de CBF *{Lei-1989}*

Atome	x	y	z	B_{eq} (\AA^2)
Ca3	0,6691	0,11750(8)	0,7352	0,48(2)
Ca1	1,0473(2)	0,1782(1)	0,3973(5)	0,72(2)
Ca2	1,2816(3)	0	0,0310(7)	0,52(3)
F	1,4864(8)	0	-0,357(2)	0,8(1)
O1	0,8376(7)	0,0737(3)	0,309(2)	0,99(9)
O2	1,0186(6)	0,3278(4)	0,188(2)	0,96(9)
O3	1,099(1)	0	0,450(2)	1,3(1)
O4	0,8457(7)	0,2293(3)	0,796(2)	0,98(9)
O5	1,2250(6)	0,1439(3)	-0,024(2)	0,77(8)
B1	0,8616(9)	0,3043(5)	-0,016(2)	0,5(1)
B2	0,926(1)	0	0,357(3)	0,4(2)

I.2.b – Croissance cristalline de CBF

Aucune publication antérieure ne fait état de la croissance de fibres monocristallines de CBF. On ne relève que deux publications concernant la croissance de monocristaux massifs obtenus en 2006 par Chen et coll. [*Che-2006*] et en 2009 par Xu et coll. [*Xu-2009*]

L'analyse thermique du composé CBF montre que sa fusion n'est pas congruente. Chen et coll. notent la présence de deux pics endothermiques en ATD au chauffage situés à 1267,7 et 1376,6 °C et de deux doubles pics au refroidissement. Ces résultats ont été confirmés par Xu et coll. qui observent également au chauffage deux pics endothermiques à 1285 et 1396 °C et à 1239 et 1223 °C au refroidissement (**Fig. I.30**). Ceci est indicatif d'une fusion non-congruente pour CBF pour lequel la croissance de monocristaux nécessite l'utilisation d'un flux.

Les deux groupes de chercheurs précédents ont étudié plusieurs matériaux pouvant servir de flux à la croissance de CBF. LiF est apparu être le composé le plus adéquat pour réaliser cette croissance, LiF et CBF forment un quasi-eutectique entre 715 et 730 °C pour une teneur en LiF de 46% en masse. Les études du diagramme de phases LiF-CBF réalisée par Chen et coll. et par Xu et coll. sont concordantes et ont permis de déterminer le meilleur domaine de concentration en LiF : entre 15 et 35 % en masse. Xu et coll. indiquent avoir obtenu les meilleurs résultats de croissance avec des concentrations en LiF égales à 20, 24 et 30 % en masse.

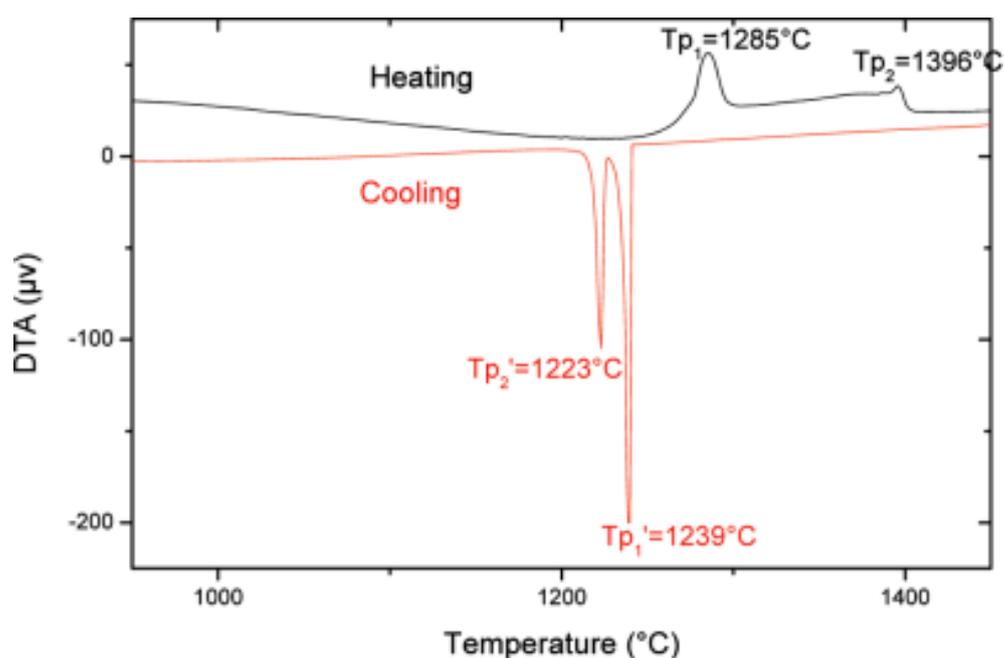


Fig I.30: Analyse thermique différentielle de CBF [*Xu-2009*]

La **figure I.31** montre un cristal de CBF élaboré à l'aide du flux précédent *{Che-2006}*. La température initiale du bain a été fixée pendant 24 heures à 50 °C au dessus de la température de fusion afin d'homogénéiser le mélange. Puis, le germe ayant été placé au contact du liquide à la température de saturation, la température a été graduellement diminuée entre 0.5 et 2°C/jour jusqu'à la fin de la croissance. Ensuite, le cristal a été retiré de la solution et refroidi jusqu'à température ambiante à une vitesse de 20/30 °C.h⁻¹.

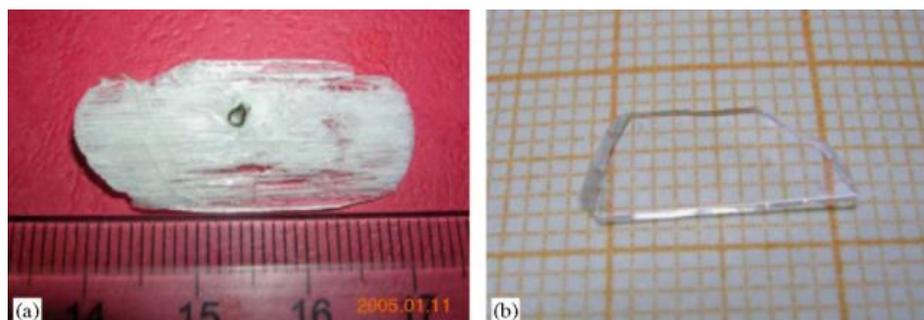


Fig I.31: *Cristal de CBF (a) brut, (b) après polissage {Che-2006}*

La croissance de CBF est difficile en raison de la présence de fractures et d'inclusions de LiF, ce qui est caractéristique de croissance en flux (**Fig I.32**) *{Xu-2009}*. De plus CBF possède un plan de clivage facile : (-201). Les auteurs ont résolu le problème en adaptant la vitesse de rotation.

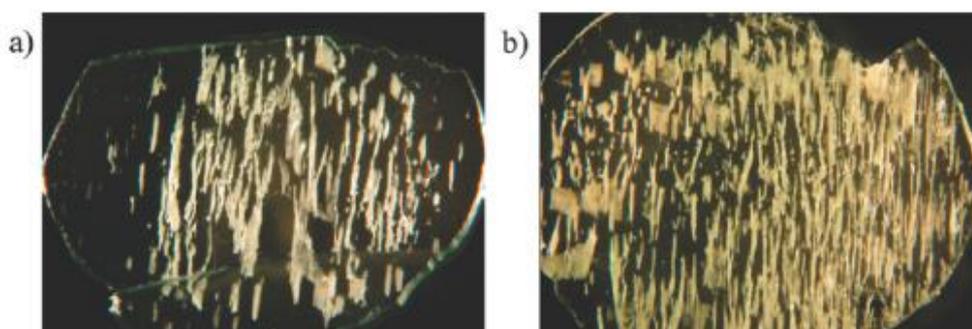


Fig. I.32 *Inclusions de LiF dans CBF : (a) : milieu du cristal, (b) : fin du cristal {Xu-2009}*

I.2.c – Transmission optique de CBF

La transmission optique des cristaux de CBF a également été étudiée par Chen et coll. [{Che-2006}](#) et Xu et coll. [{Xu-2009}](#). Les **figures I.33 et I.34** donnent les spectres obtenus.

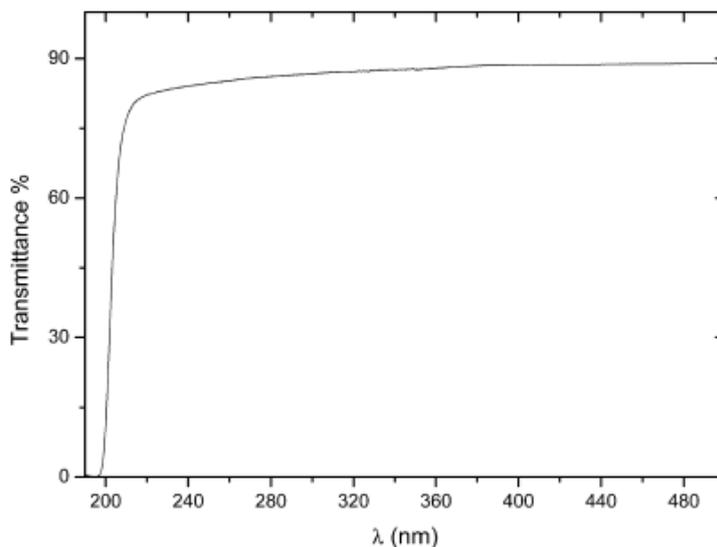


Fig I.33: Spectre de transmission de CBF [{Xu-2009}](#)

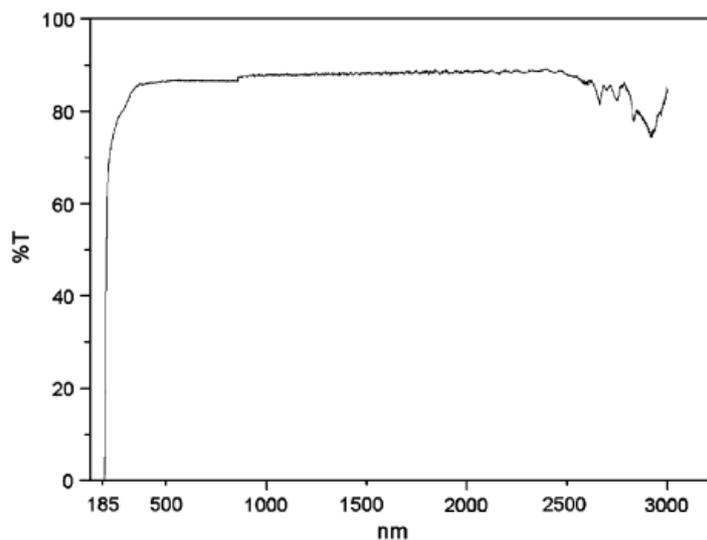


Fig I.34: Spectre de transmission de CBF [{Che-2006}](#)

Les deux résultats sont cohérents. CBF est transparent jusqu'à 3000 nm avec une transmission maximale de 88% environ pour les deux études. Il présente un seuil d'absorption UV de 196 nm pour Xu et coll. et d'environ 190 nm pour Chen et coll.

I.3 – Borate de Zinc et de Bismuth

$\text{Bi}_2\text{ZnB}_2\text{O}_7$ (BZBO) a été signalé pour la première fois en 2005 par Barbier et coll. [Bar-2005] lors de leur étude du système ternaire $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$. Ils ont mis en évidence ses propriétés optiques non-linéaires et résolu sa structure cristallographique.

I.3.a – Structure cristallographique de $\text{Bi}_2\text{ZnB}_2\text{O}_7$

Le borate de bismuth et de zinc est un dérivé orthorhombique non centrosymétrique de la structure méililite (groupe ponctuel : $\text{mm}2$). C'est un cristal biaxe positif appartenant au groupe d'espace $\text{Pba}2$ avec $Z = 4$. Les paramètres de maille ont pour valeurs : $a=10,8268(4)$ Å, $b=11,0329(4)$ Å et $c=4,8848(2)$ Å. La structure, résolue sur poudre par la méthode de Rietveld, consiste en couches d'anions $\text{ZnB}_2\text{O}_7^{6-}$ alternant avec des couches de cations Bi^{3+} comme le montre la **figure I.35** [Bar-2005]. Les nombres : 1, 2, 3, etc... sur la figure indiquent les positions des atomes d'oxygène du **tableau I.5** [Bar-2005] qui rassemble les coordonnées atomiques et les paramètres d'agitation thermique.

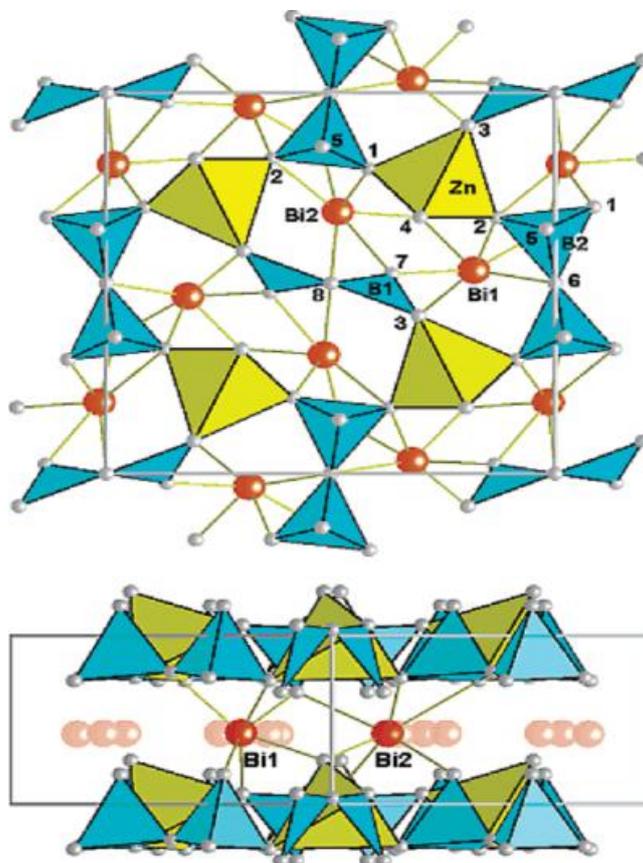


Fig I.35: Structure de $\text{Bi}_2\text{ZnB}_2\text{O}_7$ vue suivant la direction $[001]$ (haut) et $[110]$ (bas) [Bar-2005]

Tableau I.5: Coordonnées atomiques et paramètres d'agitation thermique de $\text{Bi}_2\text{ZnB}_2\text{O}_7$
{Bar-2005}

Atome	Site	x	y	z	B(A ²)
Bi1	4c	0,6812(4)	0,9666(4)	0,5770	0,45(8)
Bi2	4c	0,4841(4)	0,6874(4)	0,5800(12)	0,39(8)
Zn	4c	0,2598(6)	0,7593(5)	0,0714(18)	0,32(10)
B1	4c	0,1150(5)	0,9802(5)	0,0818(18)	0,55(10)
B2	4c	0,5154(5)	0,8731(4)	0,1201(14)	0,43(10)
O1	4c	0,4141(6)	0,7997(6)	0,2513(18)	0,77(12)
O2	4c	0,1309(6)	0,6725(6)	0,2694(17)	0,59(12)
O3	4c	0,1946(6)	0,9149(5)	-0,0625(17)	0,53(11)
O4	4c	0,3008(6)	0,6737(6)	-0,2614(16)	0,55(11)
O5	4c	0,5197(6)	0,8583(5)	-0,1762(16)	0,67(12)
O6	2b	0,5	1,0	0,2119(19)	0,33(15)
O7	4c	0,1352(6)	1,0246(6)	0,3338(15)	0,57(13)
O8	2a	0.0	1,0	-0,0394(19)	0,54(15)

Les couches de borate contiennent des groupes tétraédriques $[\text{B}_2\text{O}_7]^{8-}$ et triangulaires $[\text{B}_2\text{O}_5]^{4-}$, et les cations Bi^{3+} occupent deux sites différents en coordination 6 de façon asymétrique avec trois liaisons courtes Bi-O entre 2,14 et 2,31 Å. En fait, dans cette structure *{Res-2007}*, deux triangles de $[\text{BO}_3]^{3-}$ ont en commun un sommet oxygène pour former un groupe $[\text{B}_2\text{O}_5]^{4-}$ et deux tétraèdres $[\text{BO}_4]^{5-}$ ont en commun un sommet oxygène pour former un groupe $[\text{B}_2\text{O}_7]^{8-}$. Ces groupes sont reliés par les tétraèdres $[\text{ZnO}_4]^{6-}$, ce qui forme une couche de $[\text{ZnB}_2\text{O}_7]^{6-}$ à deux dimensions parallèle au plan (001).

Ces résultats ont été confirmés par une étude de Li et coll. sur monocristal *{Li-2009a}*.

I.3.b – Croissance cristalline de BZBO

Aucune publication ne fait mention de la croissance de fibres cristallines de BZBO. On relève cependant dans la bibliographie plusieurs publications sur la croissance de cristaux massifs par les méthodes de Kyropoulos, Czochralski et « top seeded growth » (TSSG).

BZBO est un composé à fusion congruente comme l'ont montré quelques travaux *[Li-2009]*, *[Li-2009a]*, *[Li-2010a]* (**Fig I.36**). A la fusion, un seul pic endothermique se manifeste à 692°C et au refroidissement, un seul pic exothermique de très faible amplitude peut être observé à 630 °C. Ce comportement traduit bien le caractère congruent de la fusion de BZBO.

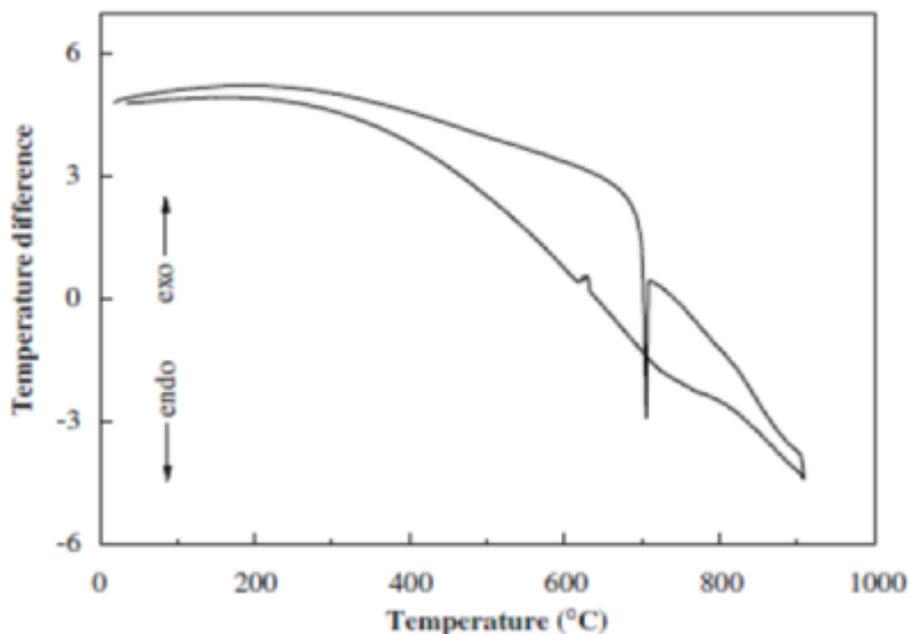


Fig I.36: Analyse Thermique Différentielle de BZBO *[Li-2010a]*

Li et coll *[Li-2009]* ont été les premiers à élaborer un cristal massif de BZBO en utilisant la technique « top seeded growth ». Au départ, le creuset est graduellement chauffé jusqu'à 800°C. Cette température est maintenue pendant 12 heures pour assurer l'homogénéité du mélange par agitation avec une lame de platine. Ensuite, la température est diminuée lentement jusqu'à 680°C. La température de saturation du bain est alors déterminée par amorçage de la cristallisation avec un fil de platine. A 5°C au dessus de cette température, un germe cristallin (obtenu dans des expériences précédentes) est introduit dans le four et mis en contact avec la surface du liquide. Cette température est maintenue pendant 30 minutes afin de fondre la surface du germe, puis elle est diminuée jusqu'à celle de saturation en moins de 20 minutes. Le système est maintenu en l'état pendant 24 heures puis la vitesse de refroidissement du bain est fixée à 0,2 °C/jour. Une vitesse de rotation de 10 tours par minute est imposée au cristal. A la fin de la croissance, le cristal est retiré du bain et refroidi jusqu'à la température ambiante à une vitesse de 30 °C/h. Dans ces conditions, les auteurs ont obtenu des cristaux de dimensions : 15x10x5 mm³ (**Fig I.37**).



Fig I.37: Cristaux de BZBO élaborés par la technique TSSG [\[Li-2009\]](#)

A la même époque, une autre équipe a aussi élaboré des monocristaux de BZBO de dimensions similaires par la même méthode « top seeded growth » dans des conditions voisines [\[Li-2009a\]](#), tandis que Feng Li et coll. [\[Li-2009b\]](#), [\[Li-2010b\]](#) ont obtenu des monocristaux de plus grande taille (43x16x9 mm³ par exemple) par la méthode de Kyropoulos. Un exemple de cristal est donné dans la **figure I.38**. On remarque que les extrémités sont peu transparentes et de couleur rouge-brun.

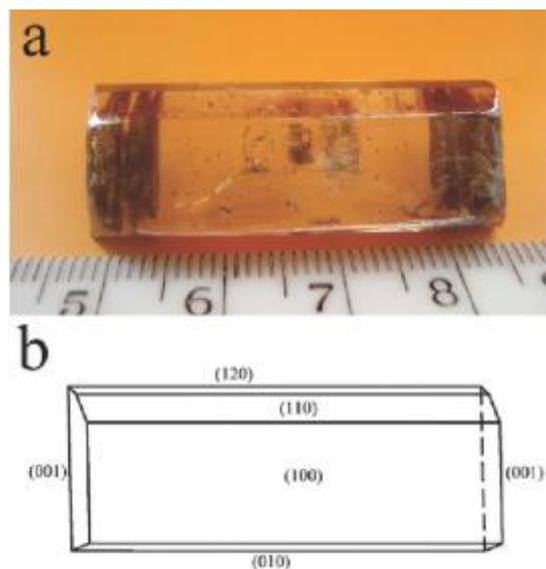


Fig. I.38 Cristal de BZBO selon la direction $[100]$ (a): cristal après croissance, (b): morphologie [\[Li-2009b\]](#)

Obtenu avec un germe orienté selon l'axe c , la morphologie est différente (**Fig. I.39**). Les inclusions sont moins nombreuses.

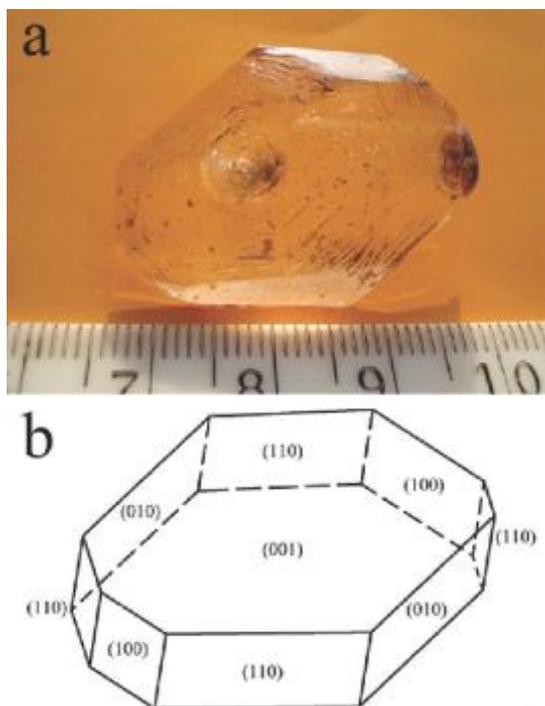


Fig. 1.39: *Cristal de BZBO selon la direction [001] (a): cristal après croissance, (b): morphologie* {Li-2009b}

Enfin, en 2010, Li et coll. {Li-2010a} ont obtenu des cristaux par la méthode de Czochralski à partir d'un germe orienté selon l'axe c et obtenu dans une expérience préliminaire. Avec une vitesse de tirage de $0,5-1 \text{ mm.h}^{-1}$ et une vitesse de rotation de 15 tours par minute, un cristal de dimensions $65 \times 35 \times 30 \text{ mm}^3$ a été préparé (**Fig. I.40**). Obtenus plus rapidement et de dimensions plus importantes que les cristaux ayant poussé selon les techniques « top seeded growth » et Kyropoulos, les cristaux Czochralski présentent une coloration brune attribuée par les auteurs à des inclusions.



Fig I.40: Cristal de BZBO obtenu par la méthode de Czochralski [\[Li-2010a\]](#)

I.3.c – Transmission optique de BZBO

Les mesures de transmission optique ont été réalisées par Nan Li et coll. [\[Li-2009\]](#) et Feng Li et coll. [\[Li-2009a\]](#), [\[Li-2009b\]](#).

Nan Li et coll. ont effectué la mesure entre 300 et 3000 nm (**Fig I.41**). Le cristal est transparent dans le domaine allant du proche UV à l'infra-rouge (370 à 2500 nm) avec une transmission maximale d'environ 77%. Le seuil d'absorption UV est à 350 nm.

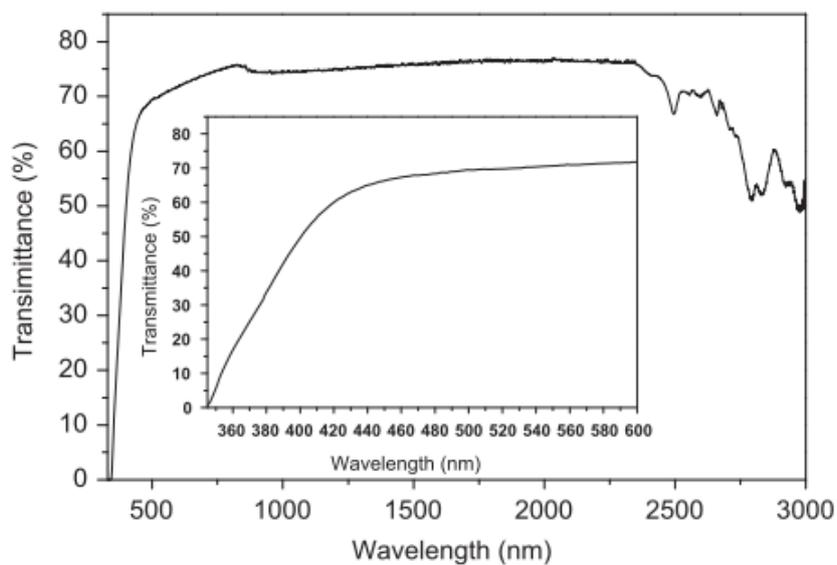


Fig I.41: Spectre de transmission de BZBO [\[Li-2009\]](#)

Feng Li et coll. confirment ces observations avec toutefois un seuil d'absorption UV plus faible et situé à environ 330 nm (**Fig I.42**).

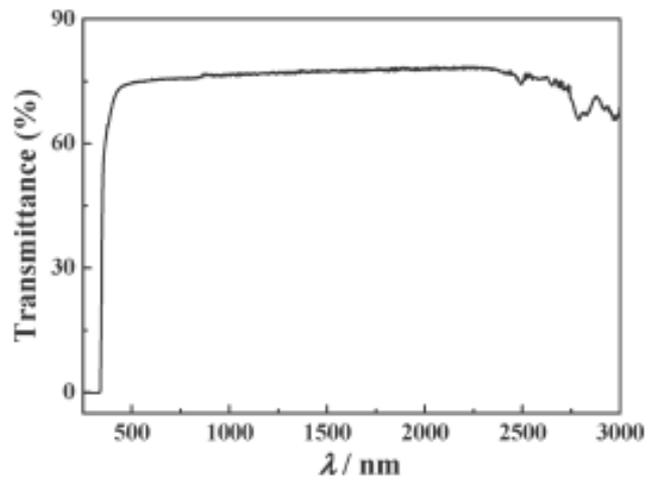


Fig I.42: *Spectre de transmission de BZBO {Li-2009a}*

Références

- {Abr-1971}* Abrahams S.C., Jamieson P.B., Bernstein J.L., 1971; J. Chem. Phys. 54, 2355
- {Bar-2005}* J. Barbier, N. Penin, L.M. Cranswick, Chem. Mater. 17 (2005) 3130-3136
- {Bon-1967}* W.A. Bonner, W.H. Grodkiewicz, L.G.V. Uiter, J. Cryst. Growth, 1, 318 (1967)
- {Bou-1980}* A. Boudou and J Sapriei, Phys. Re. B 21, 61 (1980)
- {Bur-1953}* J.A. Burton, R.C. Prim, W.P. Slichter, J. Chem. Phys., 21 (1953) 1987
- {Bur-1970}* G. Burns, E.A. Giess, D.F. O'kane, B.A. Scott, and A.W. Smith, J Phys. Soc. Japan (Suppl.) 28, 153 (1970)
- {Cha-1998}* V.I. Chani, K. Nagata, T. Fukuda, Ferroelectrics. 218 (1998) 9-20
- {Che-1989}* C. Chen, Y. Wu, A. Jiang, B. Wu, G. You, R. Li, S. Lin, J. Opt. Soc. Am. B 6 (1989) 616
- {Che-2006}* G. Chen, Y. Wu, P. Fu, J. Cryst. Growth 292 (2006) 449-453
- {Cla-1973}* R. Clarke, F.W. Ainger, J.C. Burfoot, J. Phys. Colloq. C2(22), 143 (1973)
- {Coc-2005}* M. Cochez, M. Ferriol, L. Poppl, K. Polgar, A. Peter, Journal of Alloys and Compounds, 386 (2005) 238-245
- {Dmi-1991}* V.G. Dmitriev, G.G. Gurzadyan, D.N. Nikogosyan, Handbook of nonlinear optical crystals, Springer, Berlin, 1991
- {Dmi-1999}* V.G. Dmitriev, .G. Gurzadyan, D.N. Nikogosyan, Handbook of Nonlinear Optical Crystals, Springer, Berlin, 1999
- {Fei-1985}* R.S. Feigelson, Springer Ser. Opt. Sci. 47 (1985) 129
- {Fei-1986}* R.S. Feigelson, J. Cryst. Growth. 79 (1986) 699
- {Fer-1997}* M. Ferriol, G. Foulon, A. Brenier, M.T. Cohen-Adad, G. Boulon, J. Cryst. Growth. 173 (1997) 226-230
- {Fer-1999}* M. Ferriol, G. Boulon, Mat. Res. Bull. 34 (1999) 533-543
- {Fer-2009}* M. Ferriol, M. Cochez, M. Aillerie, J. Cryst. Growth . 311 (2009) 4343 - 4349
- {For-1996}* W. Fortin, Thèse du FORTIN, Université de Metz, Metz, France, 1996
- {For-1997}* W. Fortin, G.E. Kugel, Ferroelectrics, 202 (1997) 131-138

- {Fou-1996} G. Foulon, A. Brenier, M. ferriol, G. Boulon, J. Phys. D: Appl. Phys. 29 (1996) 3003
- {Fro-1984} R. Frohlich, L. bohaty, J. Liebertz, Acta Cryst. C 40 (1984) 343
- {Fuk-1969} T. Fukuda, Jpn. J. Appl. Phys. 8 (1969) 122
- {Fuk-1970} T. Fukuda, Jpn. J. Appl. Phys. 9(1970) 599
- {Fuk-1970a} T. Fukuda, H. Hirono, and S. Koide; J. Crystal. Growth, 6 (1970) 293
- {Fur-1996} Y. Furukawa, S. Makio, T. Miyai, M. sato, H. Kitayama, Y. Urata, T. Taniuchi, T. Fukuda, Appl. Phys. Lett. 68 (1996) 744
- {Fuk-2007} T. Fukuda, V.I. Chani, Shaped Crystals -Growth by Micro-Pulling Down Technique, (2007) ISBN: 978-3-540-71294-7
- {Gie-1969} E.A. Giess, B.A. Scott, B.L. Olson, G. Burns, and D.F O'kane, Ceram. Bull. 48, 431 (1969)
- {Ike-1970} T. Ikeda, K. Kiyohashi, Jpn. J. Appl. Phys. 9 (1970) 1541-1542
- {Ima-1997} K. Imai, M. Imaeda, S. Uda, T. Taniuchi, and T. Fukuda, J. Cryst. Growth, 177 (1997) 79
- {Ima-2007} M. Imaeda, K. Imai, Shaped Crystals dans Advances in Materials Research, Eds.: T. Fukuda et V.I. Chani, Springer, vol. 8, p. 219 (2007)
- {Ism-1973} I.G. Ismailzade, V.I. Nesterenko, E.A. Il'yasov, Sov. Phys. Crystallogr. 18 (1973) 114
- {Iza-1998} T. Izawa, R. Uchimura, S. Mtsui, T. Arichi, T. Yakuoh, OSA Technical Digest of Conference on Lasers and Electro-Optics, vol. 6, 1998, p. 322
- {Jia-2000} X. Jiayue, F. Shiji, L. Yafang, X. Xuewu, Progr. Cryst. Growth Character. Mat., 40 (2000) 137
- {Kar-1998} T. Karaki, K. Miyashita, M. Nakatsuji, M. Adachi, Jpn. J. Appl. Phys., 37 (1998) 5277]
- {Kim-1999} T.H. Kim, Y.B. Kim, K. Lee, M.S Jang and J.H. Ro, Journal of the Korean Physical Society, 35 (1999) S1372-S1375
- {Kim-2000} T.H. Kim, Y.B. Kim, J.N. Kim, J.H. Ro, Cryst. Res. Technol. 35 (2000) 927-932
- {Kim-2001} J.S. Kim, H.S. Lee, J. Cryst. Growth, 223 (2001) 376-382
- {Kim-2002} T.H. Kim, Y.M. Yu, S.H. Lee, M.S. Jang, K. Lee, J.H. Ro, Ferroelectrics, 269 (2002) 237

- {Lei-1989} Lei, S.; Huang, Q.; Zheng, Y.; Jiang, A.; Chen, C. Acta Crystallogr. C45 (1989) 1861
- {Li-2000} L.Li, T.C. Chong, X.W. Xu, H. Kumagai, M. Hirano, J. Cryst. Growth, 211 (2000) 281
- {Li-2009} N. Li, P. Fu, Y. Wu, J. Zhang, J. Cryst. Growth, 311 (2009) 3476-3478
- {Li-2009a} F. Li, X. Hou, S. Pan and X. Wang, Chem. Mater, 21 (2009) 2846-2850
- {Li-2009b} F. Li, S. Pan X. Hou, and J. Yao, Cryst Growth & Design, 9 (2009) 4091-4095
- {Li-2010a} F. Li, S. Pan, X. Hou, Z. Zhou, J. Cryst. Growth. 312 (2010) 2383-2385
- {Li-2010b} F. Li, S. Pan, J. Cryst. Growth (2010), doi:10.1016/j.crystgro.2010.10.065
- {Lou-1965} R. Loudon, Adv. Phys. 13, 423 (1964); Errata: 14, 621 (1965)
- {Mat-1997} M. Matsukura, Z. Chen, M. Adachi, A. Kawabata, Jpn. J. Appl. Phys. Part 1, 36, (1997) 5947
- {Mat-1999} M. Matsukura, T. Karaki, T. Takeyama, T. Fujii, M. Adachi, Jpn. J. Appl. Phys. Part 1, 38 (1999) 5638
- {Mat-2000} M. Matsukura, J. Murakami, T. Karaki, M. Adachi, Jpn. J. Appl. Phys. Part 1, 39 (2000) 5658
- {Mat-2000a} M. Matsukura, T. Karaki, M. Adachi, IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics, 2 (2000) 545
- {Max-2010} G. Maxwell, A. Petersen, D. Dalton, Proceedings of SPIE, (2010) 7917, art. n° 7917E
- {Mor-1994} Y. Mori, T. Sasaki, T. Obana, M. Yoshimura, N. Ohnishi, T. Fukuda, Opt. Rev., 1 (1994) 241
- {Mor-1995} Y. Mori, I. Kuroda, S. Nakajima, T. Sasaki, S. Nakai, Appl. Phys. Lett. 67 (1995) 1818
- {Nag-1973} T. Nagai, T. Ikeda, Jpn. J. Appl. Phys. 12, 199 (1973)
- {Nor-1992} R. Norrestam, M. Nygren, J. O. Bovin, Chem. Mater. 4 (1992) 737-743
- {Pét-2008} A. Péter, I. Hajdara, K. Lengyel, G. Dravecz L. Kovács M. Tóth, Journal of Alloys and Compounds 463 (2008) 398-402
- {Rei-1983} International Tables for Crystallography, Vol. A: Space-Group Symmetry, edited by T. Haha (Reidel, Dordrecht, 1983)
- {Rei-1992} J.J.E reid, M. Ouwerkerk, L.J.A.M. Beckers, Philips J. Res. 46 (1992) 199

{Res-2007} A.H. Reshak, X. Chen, I.V. Kityk, S. Auluck, Current Opinion in Solid State and Materials Sciences 11 (2007) 33-39

{Ros-1970} S.D. Ross, J. Phys. C: Solid State Phys. 3 (1970) 1785

{Sch-1966} R.F. Schaufele and M.J. Weber, Phys. Rev. 152, 705 (1966)

{Sco-1970} B. A. Scott, E. A. Giess, B. L. Olson, G. Burns, A. W. Smith, and D. F. O'Kane, Mat. Res. Bull. 5, 47 (1970)

{Tan-1982} J. Tanaka, Y. Onoda, M. Tsukioka, M. Shimazu, S. Ehara, Jpn. J. Appl. Phys. 21 (1982) 451-455.

{Tan-1992} D.Y. Tang, W.R. Zeng, Q.L. Zhao, J. Cryst. Growth 123 (1992) 445

{Van-1967} L.G. Van Uitert, S. Singh, H.J. Levinstein, J.E. Geusic, W.A. Bonner, Appl. Phys. Lett., 11, 161 (1967)

{Van-1968} L.G.V. Uitert, H.J. Levinstein, J.J. Rubin, C.D. Capio, E.F. Dearborn and W.A. Bonner, Mater. Res. Bull., 3, 47 (1968)

{Var-2006} C. VARONA, Thèse de Doctorat de l'Université Paris VI, 8 Décembre 2006

{Viv-2002} D. Vivien, G. Aka, A. Kahn-Harari, A. Aron, F. Mougel, J.M. Benitez, B. Ferrand, R. Klein, G. Kugel, N. Le Nain, M. Jacquet, J. Cryst. Growth 237-239 (2002) 621

{Wan-2002} Wan Y., Guo X., Chen J., Yuan X., Chu J., Li J., 2002, J. Cryst. Growth 235, 248

{Wu-1993} Y. Wu, T. Sasaki, S. Nakai, A. Yokotani, H. Tang, C. Chen, Appl. Phys. Lett. 62 (1993) 2614

{Xia-1996} H.R. Xia, K.X. Wang, B.Y. Zhao, H.C. Chen, X.L. Lu, Q.Z. Jiang, P.J. Sun, and L.J. Hu, Acta. Phys. Sin. 45, 232 (1996)

{Xia-1997} H.R. Xia, H. Yu, H. Yang, K.X. Wang, B.Y. Zhao, J.Q. Wei, J.Y. Wang, Y.G. Liu Phys. Rev. B. 55, 22 (1996)

{Xu-1999} X.W. Xu, T.C. Chong, L. LI, H. Kumagai, M. Hirano, J. Cryst. Growth, 198/199 (1999) 536

{Xu-2001} X.W. Xu, T.C. Chong, G.Y. Zhang, H. Kumagai, J. Cryst. Growth. 225 (2001) 458-464

{Xu-2009} K. Xu, P. Loiseau, G. Aka, J. Lejay, Cryst. Growth Des. 9 (2009) 2235

{Yoo-1994a} D. H. Yoon, I. Yonenaga, T. Fukuda, N. Ohnishi, J. Cryst. Growth, 142, 339 (1994)

{Yoo-1994b} D. H. Yoon, T. Fukuda, J. Cryst. Growth. 144, 201 (1994)

{Yoo-1994c} D.H. Yoon, M. Hashimoto, T. Fukuda, Jpn. Appl. Phys. 33 (1994) 3510

{Yoo-1994d} D.H. Yoon, P. Rudolph, T. Fukuda, J. Crystal Growth, 144 (1994) 207

{Yoo-1995} D.H. Yoon, M. Hashimoto, T. Fukuda, J. Kor. Assoc. Cryst. Growth, 5 (1995) 19

{Yoo-1998} D.H. Yoon, C.C. Shur, T. Fukuda, Cryst. Res. Technol. 33 (1998) 59

Chapitre II

Techniques expérimentales

Ce chapitre a pour objectif de présenter les méthodes de préparation des céramiques, matériaux de départ pour la croissance des fibres cristallines ou pour l'étude des équilibres entre phases et la méthode de croissance de la micro-goutte pendante ou micro-pulling down (μ -PD). Les techniques de caractérisation des poudres céramiques (analyse thermique différentielle, diffraction des rayons X) et des fibres cristallines (microscopie optique, électronique et spectroscopie Raman) seront également décrites.

II.1 – Préparation des poudres céramiques

Les céramiques utilisées comme matériaux de départ pour la croissance des fibres cristallines ont été préparées à partir de carbonates, d'oxydes et/ou de fluorures dont l'origine et la pureté sont présentées dans le **tableau II.1**.

Tableau II.1: Composés utilisés pour la préparation des poudres céramiques

Composé	Fournisseur	Pureté
K_2CO_3	CERAC	99,9%
Li_2CO_3	CERAC	99,999%
$CaCO_3$	FISHER Scientific	100%
Nb_2O_5	CERAC	99,998%
ZnO	ALDRICH	99,99%
H_3BO_3	ACROS	99,99%
Bi_2O_3	ALDRICH	99,9%
CaF_2	ALFA AESAR	99,95%

Selon la composition souhaitée, les réactifs sont pesés avec précision et broyés manuellement dans l'éthanol dénaturé (95%) à l'aide d'un mortier en agate afin d'assurer un mélange intime des réactifs et donc de faciliter la réaction à l'état solide. Après séchage à l'étuve (100°C), la poudre est compactée sous forme de pastilles de 25 mm de diamètre et de 2 à 3 mm d'épaisseur à l'aide d'une presse hydraulique, sous une pression de 9 tonnes pendant 3-4 minutes. Ces pastilles subissent ensuite un traitement thermique sous air dans un four tubulaire afin d'éliminer notamment le dioxyde de carbone provenant des carbonates, l'eau et

permettre la réaction à l'état solide. Le traitement thermique appliqué dépend du matériau à synthétiser.

II.1.a – Préparation des céramiques de niobate de lithium et potassium

Les céramiques utilisées pour la croissance de KLN ont été préparées à partir de carbonate de lithium (Li_2CO_3), carbonate de potassium (K_2CO_3) et d'oxyde de niobium (Nb_2O_5). La figure II.1 montre le traitement thermique utilisé qui est répété 2 fois afin d'assurer l'évaporation de l'eau (H_2O) et de dioxyde de carbone (CO_2). Les vitesses de montée et de descente utilisées sont de $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ et le palier est établi à 950°C pendant 30 heures.

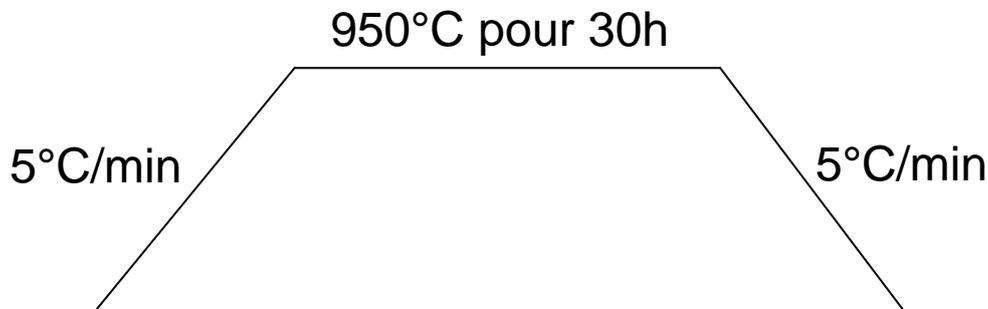
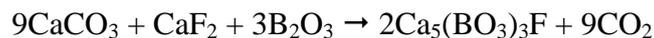


Fig II.1: *Traitement thermique utilisé pour la préparation de KLN*

II.1.b – Préparation des céramiques de fluoroborate de calcium

1/ Composé $\text{Ca}_5(\text{BO}_3)_3\text{F}$ (CBF)

La poudre céramique de CBF nous a été fournie par la Laboratoire de la Chimie de la Matière Condensée de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris. Elle a été préparée par réaction du fluorure de calcium (CaF_2), de l'oxyde de bore (B_2O_3) et du carbonate de calcium (CaCO_3) selon la réaction :



Afin de compenser la perte de fluor par évaporation, 10% en masse de NH_4F par rapport à la composition stoechiométrique est rajouté au mélange de départ [Xu-2009]. 70% (en masse) de CBF a été mélangé et broyé avec 22,5% de LiF et 7,5% de B_2O_3 pour obtenir la composition du flux nécessaire au tirage des fibres.

2/ Echantillons pour étude du système ternaire CaO-CaF₂-B₂O₃

Les céramiques utilisées pour étudier la coupe $Y = X/3$ du système ternaire CaO-CaF₂-B₂O₃ dans le domaine proche de CBF ont été préparées à partir du composé stoechiométrique Ca₅(BO₃)₃F et en y ajoutant soit CaF₂, soit B₂O₃ et CaCO₃. Les composés sont mélangés avec de l'éthanol, broyés dans un mortier, puis pastillés (diamètre 25 mm, épaisseur 2 – 3 mm). Le traitement thermique appliqué est donné dans la figure II.2.

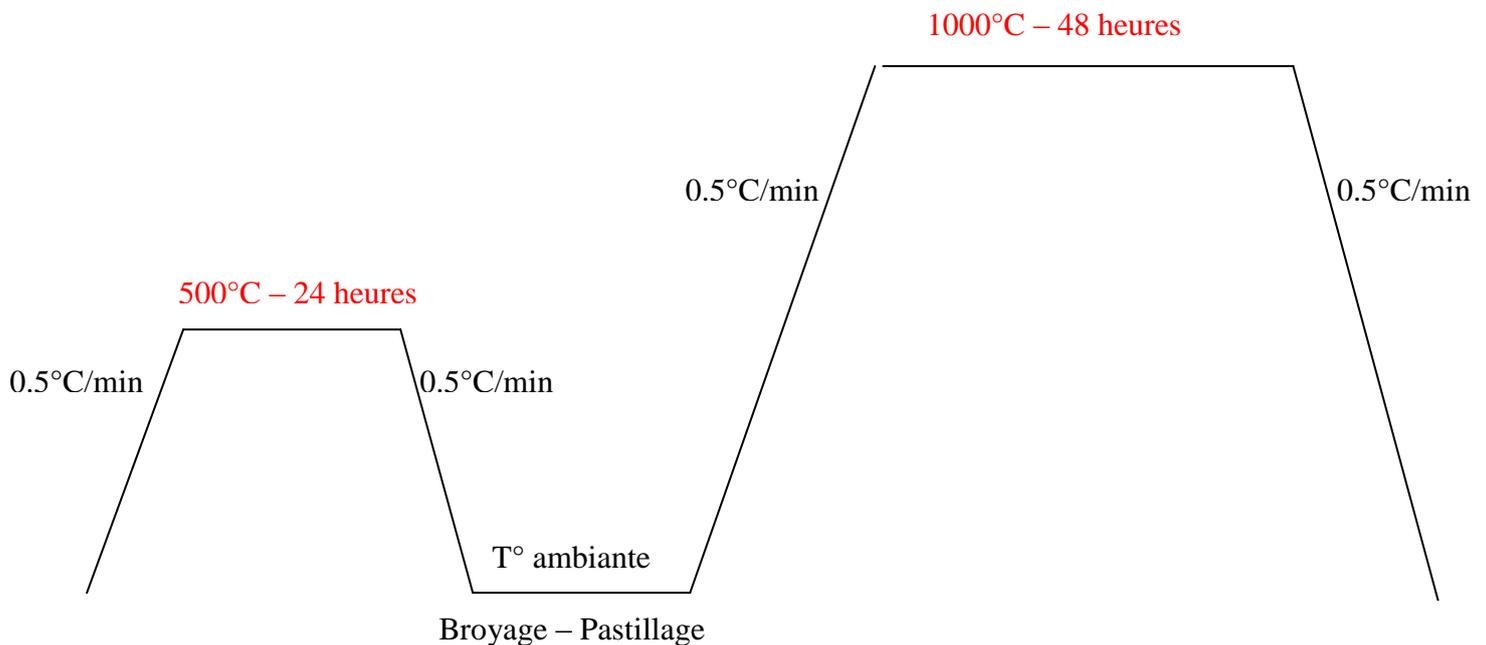


Fig II.2: *Traitement thermique utilisé pour l'obtention des mélanges ternaires à base de CBF*

II.1.c – Préparation des céramiques de borate de zinc et de bismuth

Nous avons préparé de la poudre de Bi₂ZnB₂O₇ selon deux méthodes bien précises et détaillées par Li et coll. *{Li-2009a}* et par Reshak et coll. *{Res-2008}*. La composition stoechiométrique a été préparée à partir de mélanges de Bi₂O₃ (4,6596g), ZnO (0,8141g) et H₃BO₃ (1,2367g). La **figure II.3** donne le traitement thermique effectué selon les deux méthodes de Li et Reshak. La méthode de Reshak consiste à chauffer le four à 665°C avant d'y introduire les échantillons. Lorsque la durée du palier de deux semaines est terminée, on diminue la température jusqu'à 550°C avec une vitesse de refroidissement de 5°C/h et ensuite

jusqu'à la température ambiante en augmentant la vitesse jusqu'à 20°C/h. La deuxième méthode, est beaucoup plus simple. On place les échantillons dans le four puis on applique le traitement thermique suivant : montée et descente à 6°C/h et un palier à 630 °C pendant 48 heures.

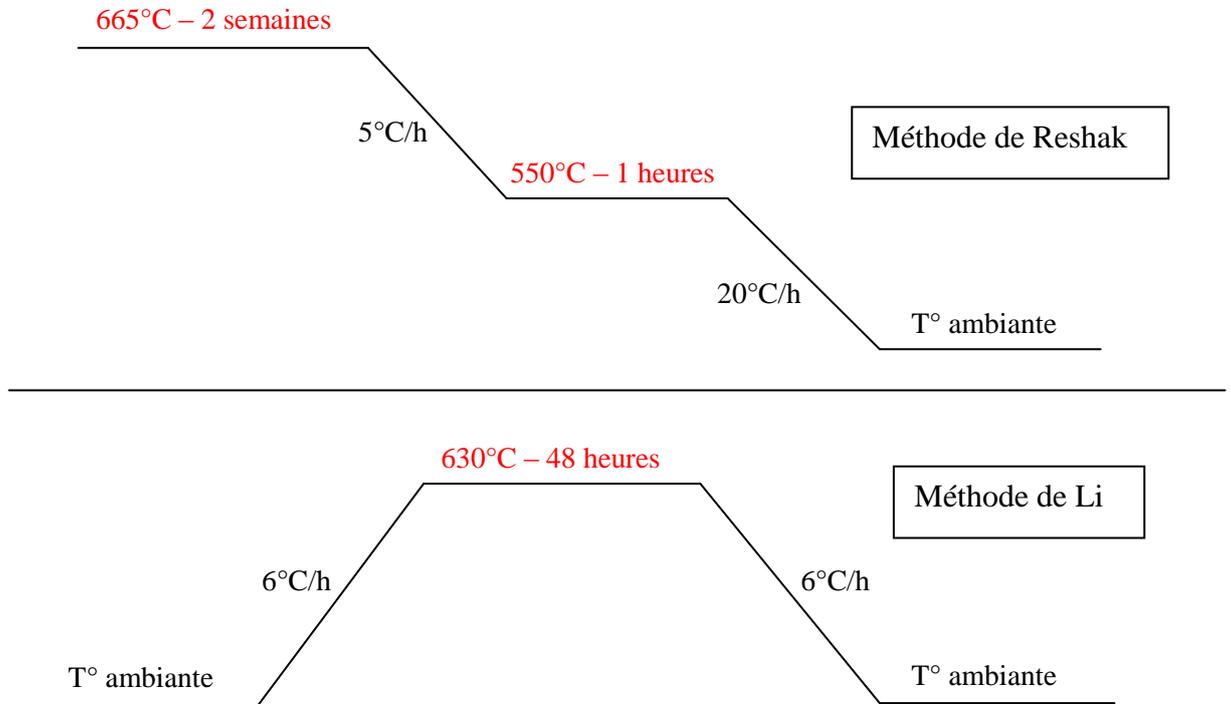


Fig II.3: Traitements thermiques utilisés pour l'obtention de $\text{Bi}_2\text{ZnB}_2\text{O}_7$

II.2 – Technique de croissance par la micro-goutte pendante

La technique de croissance de fibres monocristallines implantée au laboratoire depuis 2007 est la technique de la micro-goutte pendante ou micro-pulling down " μ -PD".

Le principe de la technique a été décrit dans le chapitre 1. La qualité des cristaux élaborés est affectée par les caractéristiques du banc de tirage et des conditions de croissance (creuset, capillaire, température, environnement, etc). *{Fuk-2007}*.

Un des avantages de cette technique est son adaptabilité, car elle permet d'élaborer des fibres de grandes longueurs (30 cm dans notre cas) et une adaptation de la technique (notamment de la forme du creuset) permet d'obtenir des fibres de formes différentes (fibres carrés, rubans...).

Tous les essais de croissance ont été réalisés sous air. La **figure II.4** représente des photographies du montage utilisé.

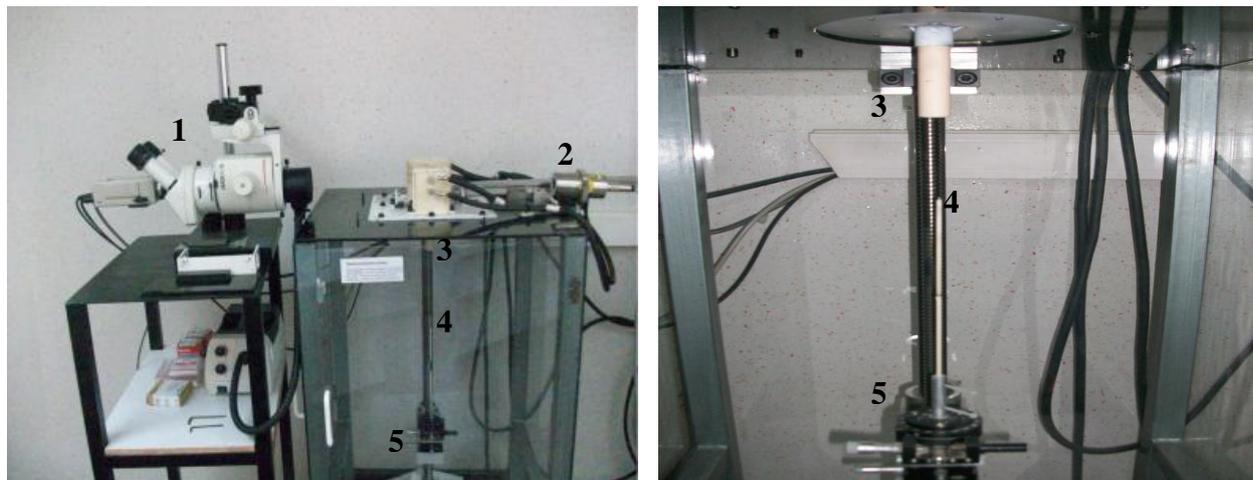


Fig II.4: Appareillage μ -PD

(1: Caméra CCD – 2: Pyromètre – 3: After-heater – 4: Germe – 5: micro-déplacements)

- Le banc de tirage possède les caractéristiques suivantes :

Creuset : le creuset dans lequel est placée la poudre céramique est fabriqué manuellement à partir de feuilles de platine ou de platine rhodié (10%) permettant des températures plus élevées. L'épaisseur des feuilles est de 0,070 mm. Les dimensions des creusets sont de $12 \times 3 \times 2 \text{ mm}^3$ (**Fig II.5**). Les capillaires en platine ou platine rhodié, ont une longueur entre 1 et 2 mm et un diamètre intérieur de 0,55 à 0,7 mm. Lors du tirage, la température du creuset est contrôlée à l'aide d'un pyromètre optique bichromatique (Infratherm ISQ5 – Impac) focalisé sur le capillaire indiquant la température dans une plage entre 700 et 1800°C.

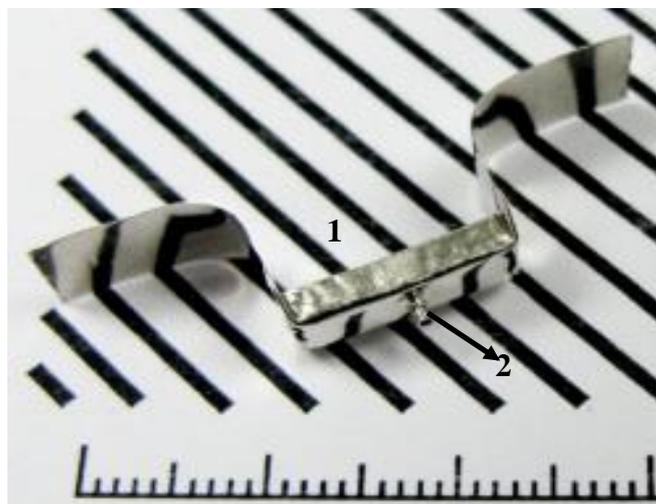


Fig II.5: Creuset utilisé pour les tirages (1: Creuset – 2: Capillaire)

- Système de chauffage (**Fig II.6**).

Le creuset est chauffé par résistivité. Pour les matériaux étudiés, le courant appliqué est d'environ 40 - 50 A avec une tension de l'ordre de 3 V. L'anneau de recuit permet de contrôler les gradients thermiques par ajustement de la puissance électrique injectée dans un fil de platine. Le système de chauffage est piloté par ordinateur en utilisant le logiciel Labview®.

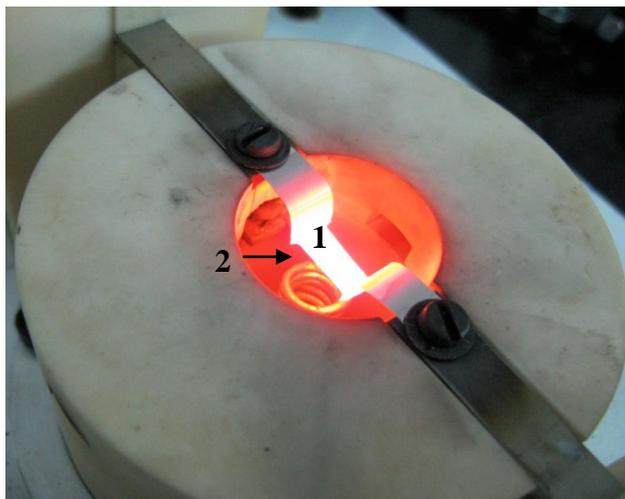


Fig II.6: *Détail du four de croissance chauffé par résistivité (1: Creuset – 2: After-heater)*

- Germes :

Selon les cas, des germes orientés de KLN, SBN, CBF ou des fils de platines ont été utilisés pour la croissance cristalline de nos matériaux. Le positionnement du germe est réalisé manuellement grâce à une platine générant des micro-déplacements X-Y.

- Système de translation :

Lors du tirage, le germe est déplacé vers le bas afin d'entraîner le liquide à travers l'interface liquide/solide hors de la zone chaude et donc de provoquer sa cristallisation. La stabilité du mouvement de translation est un point crucial pour l'obtention de fibres régulières et de bonne qualité. Dans notre montage, les translations sont réalisées grâce à un moteur pas à pas "Phytron" couplé à une vis sans fin de pas : 5 mm/tour. La démultiplication du moteur a été choisie afin de fournir des vitesses de tirage allant de 0,05 à 0,3 mm.min⁻¹. Le système de translation est également piloté par le logiciel Labview®.

- Système de visualisation de l'interface liquide-solide :

Une caméra CCD focalisée sur l'extrémité du capillaire au niveau de l'interface solide/liquide permet de suivre le processus de croissance en temps réel (**Fig II.7**). Elle permet également de positionner correctement le germe avant le tirage.

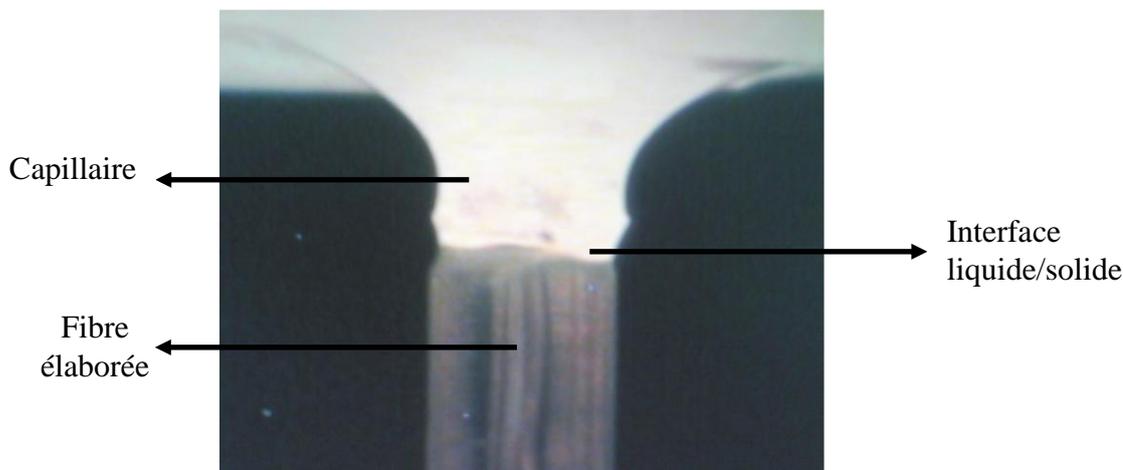


Fig II.7: *Visualisation du tirage d'une fibre de KLN en temps réel*

La forme (diamètre) de la fibre dépend de deux facteurs: la vitesse de tirage et la forme du capillaire. La longueur dépend de la quantité initiale de matière qui se trouve dans le creuset.

II.3 – Techniques de caractérisation

Les poudres céramiques sont utilisées comme matière de départ pour la croissance mais aussi pour l'étude des équilibres entre phases. Elles sont caractérisées par diffraction des rayons X afin de vérifier que la réaction à l'état solide a bien été totale et que la phase attendue a bien été obtenue. Enfin, l'analyse thermique différentielle et la diffraction des RX permettent de déterminer les températures de changements d'état, les phases en présence et donc, l'étude des équilibres entre phases.

Après la croissance cristalline, les techniques microscopiques (optique, électronique) et spectroscopiques (Raman, XPS) permettent d'étudier la qualité des fibres et vérifier l'absence de fractures, de bulles ou d'inclusions ainsi que l'homogénéité en composition sur toute la longueur ainsi que l'orientation.

II.3.a – Diffraction des rayons X (DRX)

1/ Poudres céramiques

La nature et la structure des produits cristallisés ont été étudiées par diffraction des rayons X. Le diffractomètre de rayons X sur poudres utilisé pour l'identification des différentes phases existantes lors de la fabrication des céramiques est le modèle AXS D8 ADVANCE BRUKER. Les diffractogrammes ont été obtenus avec la radiation $\text{Cu K}\alpha$ (tension : 40 kV, courant : 40 mA). Les expériences ont été effectuées avec une vitesse de rotation de 15 tours/minute, un pas de $0,0105^\circ$, un temps d'acquisition de 0,1 s, dans la région 2θ de 10 à 70° .

2/ Fibres cristallines

La détermination des paramètres de maille et l'occupation des sites cationiques de la structure de KLN ont été étudiés en utilisant un goniomètre 4 cercles haute résolution KAPPA ENRAF-NONIUS (**Figure II.8**). La source des rayons X utilisée est une anticathode au molybdène ($\lambda=0,71073 \text{ \AA}$) ayant une puissance de 2 kW. Le détecteur est une caméra CCD APEXII, type Bruker-AXS. Les mesures sont réalisées avec le logiciel « Collect » Bruker-Nonius. Le traitement des images de diffraction est effectué par le logiciel « HKL2000 » et la résolution et l'affinement des structures avec le logiciel « Shel-x ».



Fig II.8: Goniomètre quatre cercles Kappa équipé d'une caméra CCD

II.3.b – Analyse Thermique Différentielle (ATD)

L'analyse thermique différentielle est une technique permettant de déterminer les températures de changements d'état des matériaux (fusion, transformations allotropiques, etc...). C'est une méthode calorimétrique, puisqu'elle met à profit les effets thermiques, positifs ou négatifs selon les cas, qui accompagnent ces changements. En effet, cet appareillage mesure la différence de température entre un échantillon et une référence (matériau inerte) en fonction du temps ou de la température, lorsqu'ils sont soumis à une programmation de température sous atmosphère contrôlée.

L'appareillage utilisé est un analyseur Mettler Toledo TGA/SDTA 851^e. Il comporte une balance horizontale (**Fig II.9**). Il est étalonné en température avec des métaux de pureté 5N (In, Al, Zn) et 4N (Pd). Nous avons travaillé sous un débit de gaz de 20 cm³.min⁻¹. La vitesse de montée en température choisie est de 10°C.min⁻¹ et la masse d'échantillon d'environ 100 mg. Afin de limiter la volatilisation de certains constituants, les échantillons sont placés dans une papillote en platine, puis dans le creuset également en platine. Une analyse à blanc (creuset et papillote vide) est réalisée dans les mêmes conditions opératoires que celles appliquées aux échantillons avant toute série d'analyses.

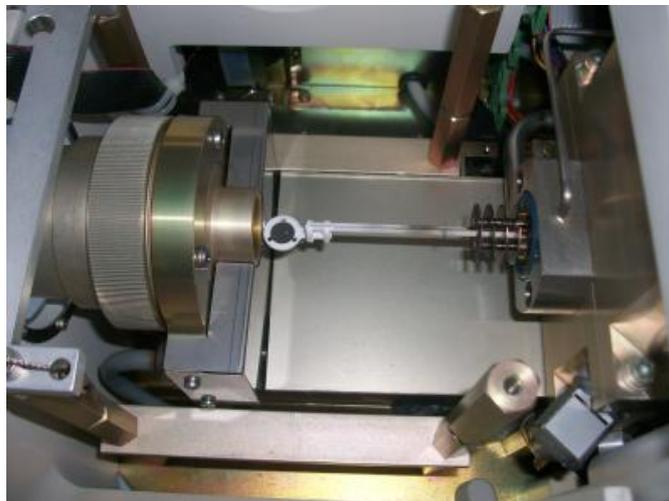


Fig II.9: *Détail du four de l'analyseur thermique Mettler Toledo TGA/SDTA 851^e*

II.3.c – Microscopie optique

Un microscope optique LEICA DM 4000 M (**Fig II.10**) fonctionnant en transmission et en réflexion a été utilisé pour analyser la morphologie interne (après polissage à cœur) et externe des cristaux avec des grossissements compris entre 10 et 100. Les différents

grossissements employés permettent l'exploration des fibres à une échelle de l'ordre du micron.



Fig II.10: *Microscopie optique "LEICA DM 4000 M"*

II.3.d– Spectroscopie RAMAN

La spectroscopie Raman a été découverte par le physicien indien Sir C.V. Raman [Ram-1928]. C'est une méthode d'analyse non destructive permettant de caractériser la composition et la structure d'un matériau en exploitant l'interaction d'une lumière excitatrice et des vibrations des atomes. Elle est basée sur la détection des photons émis inélastiquement après l'interaction entre l'échantillon et un faisceau de lumière monochromatique. La différence de fréquence entre photon exciteur et photon diffusé renseigne sur la nature chimique de la molécule à l'origine de la diffusion. Le fait que la diffusion soit inélastique implique qu'il y a un échange d'énergie entre le photon incident et la molécule via la création ou l'annihilation d'un phonon. Ainsi, la lumière diffusée n'a pas la même longueur d'onde que la lumière incidente. On distingue deux cas (**Fig II.11**):

Raies Stokes : la lumière est décalée vers le rouge avec création d'un phonon.

Raies anti-Stokes : la lumière est décalée vers le bleu avec absorption d'un phonon.

La raie Rayleigh (au centre du spectre) correspond à la diffusion élastique.

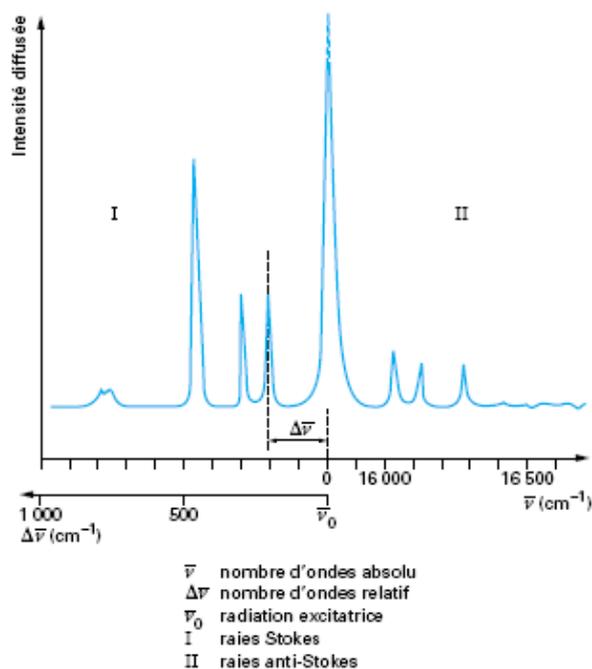


Fig II.11: Parties Stokes et anti-Stokes d'un spectre Raman

Les règles de sélection de la diffusion Raman sont extrêmement sensibles à tout changement de la symétrie du cristal ou de l'état de polarisation du faisceau laser.

La spectroscopie Raman donne des renseignements sur la structure des composés: nature et environnement des atomes, liaisons interatomiques, symétrie, constantes de forces, structures cristallines... Un spectre Raman (**Fig II.12**) est donc une véritable empreinte structurale du composé analysé. Il donne des informations qualitatives et quantitatives sur le matériau. En effet :

- 1- la position (fréquence) des raies indique la nature des espèces chimiques car elle est caractéristique d'une vibration donnée
- 2- la largeur des pics à mi hauteur fournit des informations sur le désordre structural
- 3- l'intensité des pics dépend de la concentration de l'espèce détectée
- 4- le décalage en fréquence des pics est fonction de l'état de contrainte et de la température.

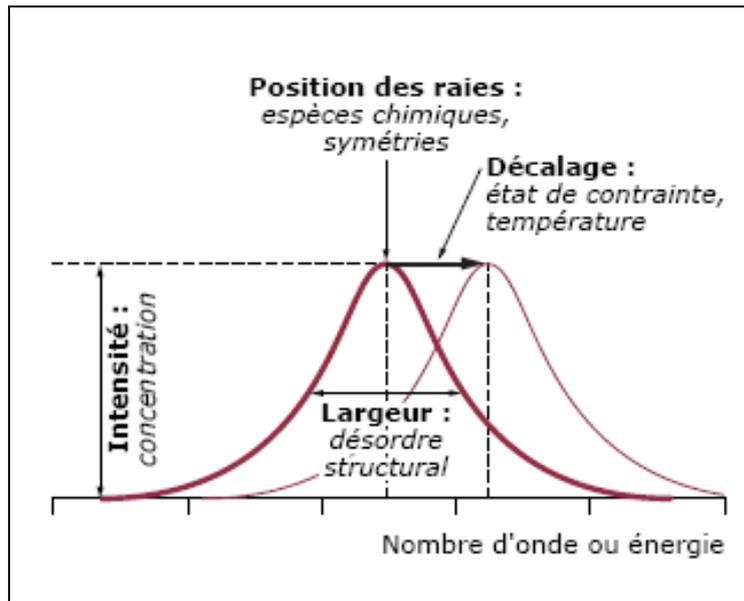


Fig II.12: Différentes informations données par le spectre RAMAN (D'après *Barbillat*)

Cette méthode nécessite une très petite quantité de matière (masse 1 μ g) et ne requiert pas de préparation de l'échantillon.

Nous disposons au laboratoire d'un micro-spectromètre (**Fig II.13**) de type Labram ARAMIS (Horiba Jobin-Yvon) équipé d'une caméra CCD et d'une source laser infra-rouge à diode de 785 nm de longueur d'onde. Le laser est focalisé sur l'échantillon à travers un microscope (diamètre de la tache de focalisation : 1 μ m). La résolution spectrale est d'environ 1,1 cm^{-1} , en utilisant un réseau à 1800 traits/mm (un autre réseau de 600 traits/mm est également disponible). C'est une méthode rapide puisque le temps d'acquisition est d'environ 1s. Etant équipé d'un microscope confocal, et de translations motorisées, cet appareil permet de réaliser des cartographies ou même tomographies 3D, avec une résolution spatiale de l'ordre du micron. Cette technique non destructive nous permet à la fois d'évaluer les variations de composition tout le long de la fibre et nous sert de sonde de défauts ponctuels, puisqu'elle permet de détecter aussi bien les défauts intrinsèques qu'extrinsèques comme les mâcles dans des cristaux dopés ou purs.

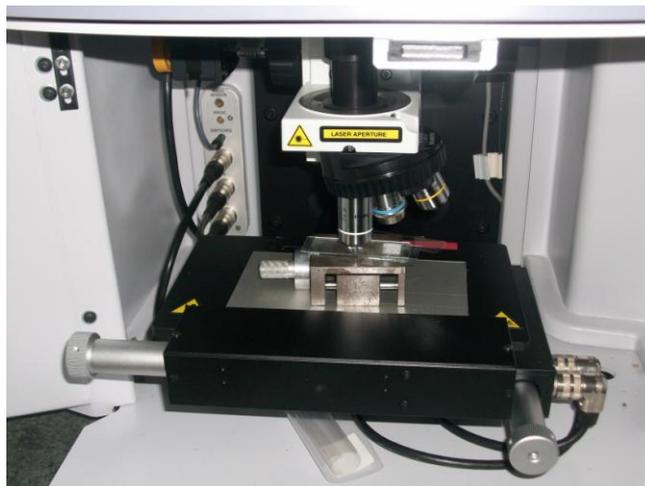


Fig II.13: Micro-spectromètre *Raman LabRam ARAMIS Horiba Jobin Yvon*

II.3.e – Microscopie électronique + Microsonde

La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM pour Scanning Electron Microscopy) est une technique basée sur le principe des interactions électrons-matière (**fig II.14**), capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon. C'est une méthode qui est utilisée actuellement dans des domaines allant de la biologie aux sciences des matériaux dont la résolution se situe entre 0,4 nanomètre et 20 nanomètres. Ce dispositif permet également la microanalyse chimique du matériau avec une sensibilité qui varie selon les natures des éléments légers, moyens, ou lourds.

Dans un MEB équipé d'une microsonde, un faisceau d'électrons balaye la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certaines particules et des rayonnements qui permettent d'obtenir différentes informations sur l'échantillon, comme la composition chimique et la topographie par reconstruction d'une image en trois dimensions de la surface.

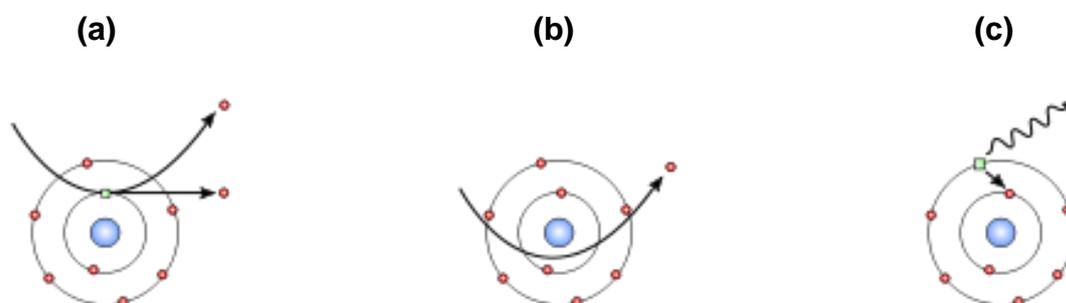


Fig. II.14: *Interactions électrons-matière:*
(a) *électrons secondaires, (b) électrons rétrodiffusés, et (c) rayons X*

Lors d'un choc entre un électron primaire du faisceau et un atome de l'échantillon, l'électron primaire du faisceau peut céder une partie de son énergie à un électron peu lié de la bande de conduction de l'atome (choc inélastique). Ce phénomène provoque une ionisation par éjection de ce dernier. L'électron éjecté est appelé "électron secondaire" et donne une information topographique de l'échantillon (**Fig II.14 (a)**).

Les électrons rétrodiffusés (back-scattered electrons) sont des électrons issus du faisceau primaire entrés en collision avec les atomes de l'échantillon et qui ont réagi de façon quasi élastique avec eux. Ils donnent des informations qualitatives sur la nature chimique des éléments présents dans un échantillon: plus le numéro atomique de l'électron d'un atome est élevé, plus il apparaîtra clair et brillant sur l'image final (**Fig II.14 (b)**).

L'éjection d'un électron d'une couche profonde est possible lorsqu'un électron primaire vient bombarder un atome qui entre dans un état excité. La désexcitation peut se produire en émettant un photon X: un électron d'une couche supérieure vient combler la lacune créée par l'électron éjecté avec émission d'un photon X caractéristique de la transition (**Fig II.14 (c)**).

Les analyses MEB ont été réalisées avec un microscope électronique environnemental (ESEM) QUANTA FEG 200 de la société FEI (**Fig II.15**). La vapeur d'eau est le gaz utilisé dans la chambre d'analyse à une pression de 150 Pa. La distance de travail est d'environ 10 mm et la tension d'accélération est de 15kV. Le microscope est par ailleurs couplé à un spectromètre à analyse dispersive (EDS) EDAX GENESIS XM 4i pour réaliser une analyse élémentaire des échantillons. La tension d'accélération est de 6kV et l'angle d'émergence est de 36°.

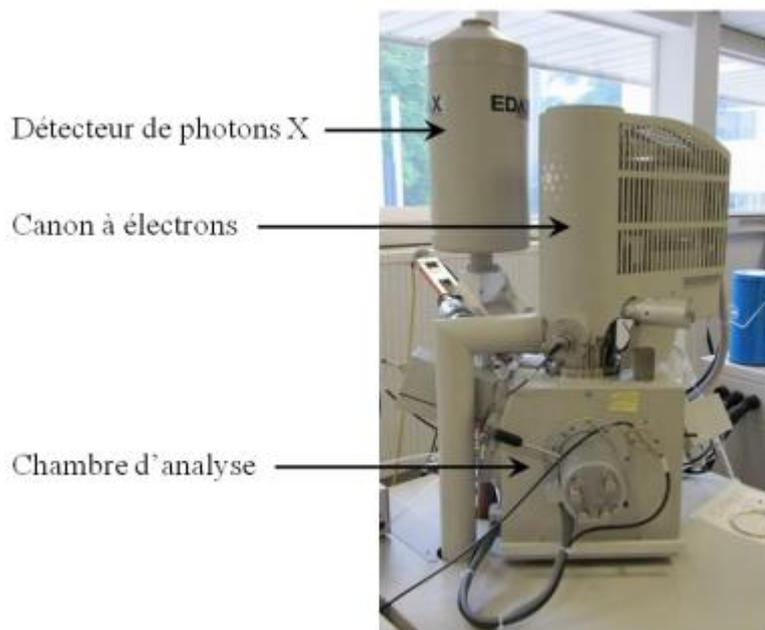


Fig II.15: *Microscope électronique à balayage environnemental QUANTA FEG 200*

II.3.f – Transmission Optique

La transmission optique des fibres cristallines a été étudiée avec un spectrophotomètre d'absorption PERKIN-ELMER modèle LAMBDA 900 (**Fig. II.16**). C'est un spectrophotomètre à double faisceau et double monochromateur permettant de couvrir la gamme de longueurs d'onde de 175 à 3300 nm (avec purge à l'azote en dessous de 185 nm). Il est équipé de deux sources lumineuses deutérium et tungstène-halogène. La résolution est inférieure à 0,05 nm pour l'UV-visible et à 0,2 nm pour le proche infra-rouge.

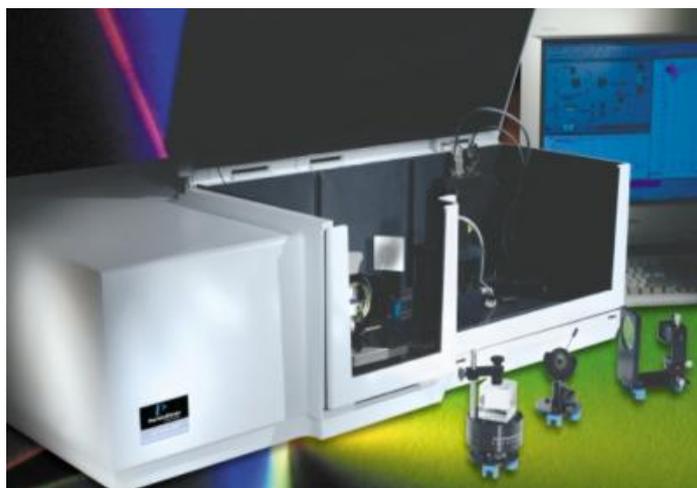


Fig. II.16 : *Spectrophotomètre Perkin-Elmer Lambda 900*

II.3.g – Spectrométrie photo-électronique X (XPS)

Le principe de la photoémission est basé sur l'effet photoélectronique découvert par Hertz et expliqué par Einstein en 1905. Lorsqu'un solide est exposé à un rayonnement électromagnétique d'énergie $h\nu$, il peut émettre des électrons dont l'énergie cinétique E_c est donnée par l'équation de conservation de l'énergie :

$$E_c = h\nu + E_i - \Phi_s$$

où E_i ($E_i < 0$) est l'énergie de liaison de l'état initial dans le solide et Φ_s est le travail de sortie du matériau. Bien évidemment, dans ce processus, l'énergie des photons incidents doit être suffisamment élevée pour que l'énergie de l'état final soit supérieure à l'énergie du vide.

Dans une expérience de photoémission on envoie un rayonnement X monochromatique sur un échantillon (solide, liquide ou gaz, taille : $600\mu\text{m}$), et on détecte les photoélectrons émis en fonction de leur énergie et de leur angle d'émission, comme il est schématisé en **figure II.17**

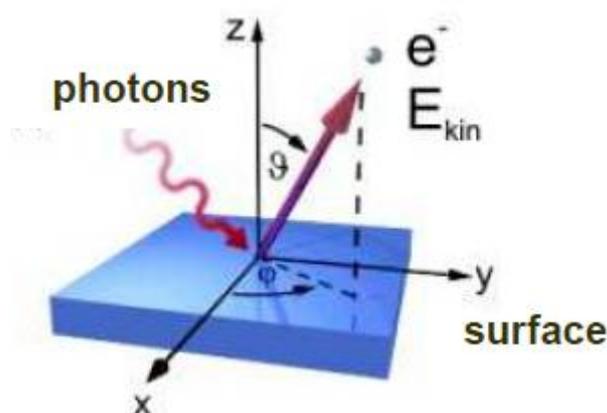


Figure II.17: Schéma de principe d'une mesure de photoémission

En photoémission, on peut donc exciter tous les états dont l'énergie de liaison est inférieure à l'énergie du rayonnement incident moins le travail de sortie. A noter qu'il faut distinguer entre XPS (accès aux états de valence et de cœur) et UPS (accès seulement aux bandes de valence).

La chambre de photoémission de l'appareillage XPS (**Fig II.18**) avec laquelle nous avons effectué les mesures est munie d'un analyseur hémisphérique SCIENTA SES-200 à très haute résolution en énergie ($\Delta E \sim 3\text{meV}$) et en angle ($\Delta\theta \leq 0.5^\circ$), et d'un cryostat porte-échantillons qui peut être refroidi jusqu'à 20K. On peut séparer l'analyseur en trois parties:

- un système de lentilles électrostatiques qui vont collecter les photoélectrons et les transférer à l'entrée de l'analyseur hémisphérique.
- l'analyseur hémisphérique (deux électrodes hémisphériques concentriques) qui sélectionne les électrons en fonction de leur énergie, et permet donc de donner la dispersion énergétique des photoélectrons
- une caméra CCD qui enregistre l'image du détecteur (plaque fluorescente) constitué d'un multiplicateur d'électrons bidimensionnel de gain 10^7 environ.

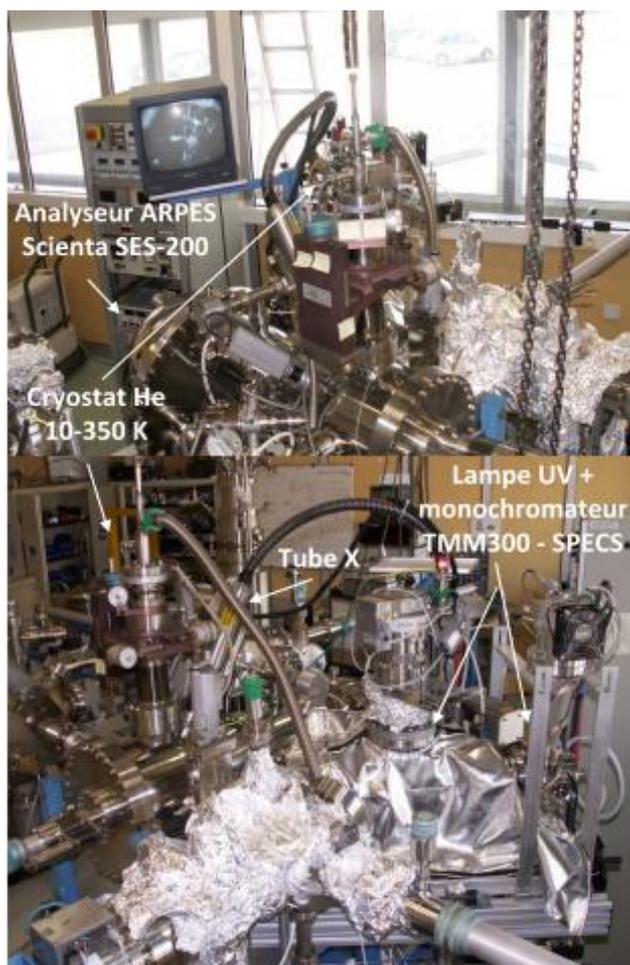


Figure II.18 : Montage XPS utilisé au cours de ce travail

II.4 – Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les méthodes de préparation des céramiques et la méthode de croissance de la micro-goutte pendante. Nous avons présenté également les nombreuses techniques de caractérisation des poudres céramiques (analyse thermique différentielle, diffraction des rayons X) et des fibres cristallines (microscopie optique, électronique et spectroscopie Raman). Pour les caractérisations et le tirage, j'ai pu manipuler l'ensemble de ses équipements disponibles au laboratoire LMOPS, à l'IUT de Moselle-Est et dans des laboratoires partenaires, (CRP Henri Tudor Département AMS à Esch sur Alzette; Institut Jean Lamour Université nancy I Département P2M (Surfaces et Spectroscopies); Cristallographie, Résonance Magnétique et Modélisations Université nancy I; et Laboratoire Chimie Provence, Université Aix-Marseille I, II et III), permettant la préparation et caractérisation des poudres et céramiques de départ, le tirage de fibres cristallines dans les trois familles de composants présentées dans le chapitre I et leur caractérisation finale. Les interprétations ont été ensuite réalisées sur la base de ces caractérisations expérimentales.

Références

{Barbillat}: J. Barbillat, D. Bougeard, G. Buntinx, M. Delhayé, P. Dhamelincourt, F. Fillaux, Spectrométrie Raman, P 2 865, Techniques de l'Ingénieur, traité Analyse et Caractérisation

{Fuk-2007} T. Fukuda, V.I. Chani, Shaped Crystals, Volume 8, (2007)

{Li-2009a}: F. Li, X. Hou, S. Pan and X. Wang, Chem. Mater, 21 (2009) 2846-2850

{Ram-1928} C.V. Raman and K.S. Krishnan, "A new type of secondary radiation", Nature 121, 501 (1928)

{Res-2008}: A.H. Reshak, X. Chen, I.V. Kityk, S. Auluck, K. Iliopoulos, S. Couris, R. Khenata, Current opinion in Solid State and Materials Science 12 (2008) 26-31

{Xu-2009}: K.Xu, P. Loiseau, G. Aka, J. Lejay, Crystal Growth and Design, 9 (2009) 2235

Chapitre III

Niobate de lithium et potassium

La croissance cristalline d'un matériau comme KLN et son optimisation nécessite une bonne connaissance du diagramme de phases et de son domaine d'existence. Dans ce chapitre, nous allons étudier en 1^{ère} partie les différentes régions du diagramme de phases du système ternaire $K_2O-Li_2O-Nb_2O_5$ afin d'évaluer leur évolution en fonction de la composition et de la température. Ensuite, dans la 2^{ème} partie, les résultats de la croissance des fibres cristallines seront détaillés ainsi que la caractérisation visuelle de leur qualité cristalline par microscopie optique. La 3^{ème} partie rassemble les résultats de la caractérisation de ces fibres par spectroscopie Raman et diffraction des rayons X.

Dans ce chapitre, afin de faciliter les écritures, nous utiliserons les abréviations suivantes pour les différents composés:

$KNbO_3$	KN
$LiNbO_3$	LN
Li_3NbO_4	L3N
KLN solution solide	KLNss
KLN stoechiométrique	KLNst

Li_3NbO_4 existe sous deux formes allotropiques α et β , la transition de la forme β (basse température) vers la forme α (haute température) s'effectuant à 1060 °C *{Rei-1958}*. Pour alléger certaines figures, nous ne précisons pas la nature de la phase mise en jeu, ni ne figurera la transition.

III.1 – Diagramme de phases

Compte-tenu des études antérieures, (voir chap. I), trois coupes isopléthiques ont été étudiées. X désignant le pourcentage molaire en Nb_2O_5 et Y celui en K_2O , elles ont pour équations :

- $Y = 2X - 50$ (coupe étudiée entre $35 \leq X \leq 47,5$) joignant les points représentatifs des phases L3N et KN
- $X = 50$ (coupe étudiée entre $20 \leq Y \leq 45$) joignant les points représentatifs des phases LN et KN
- $Y = 92,5 - X$ (coupe étudiée entre $42,5 \leq X \leq 62,5$)

Leurs traces sur le plan des compositions sont données dans la **figure III.1** et les **tableaux III.1, III.2 et III.3** rassemblent les compositions des différents mélanges étudiés.

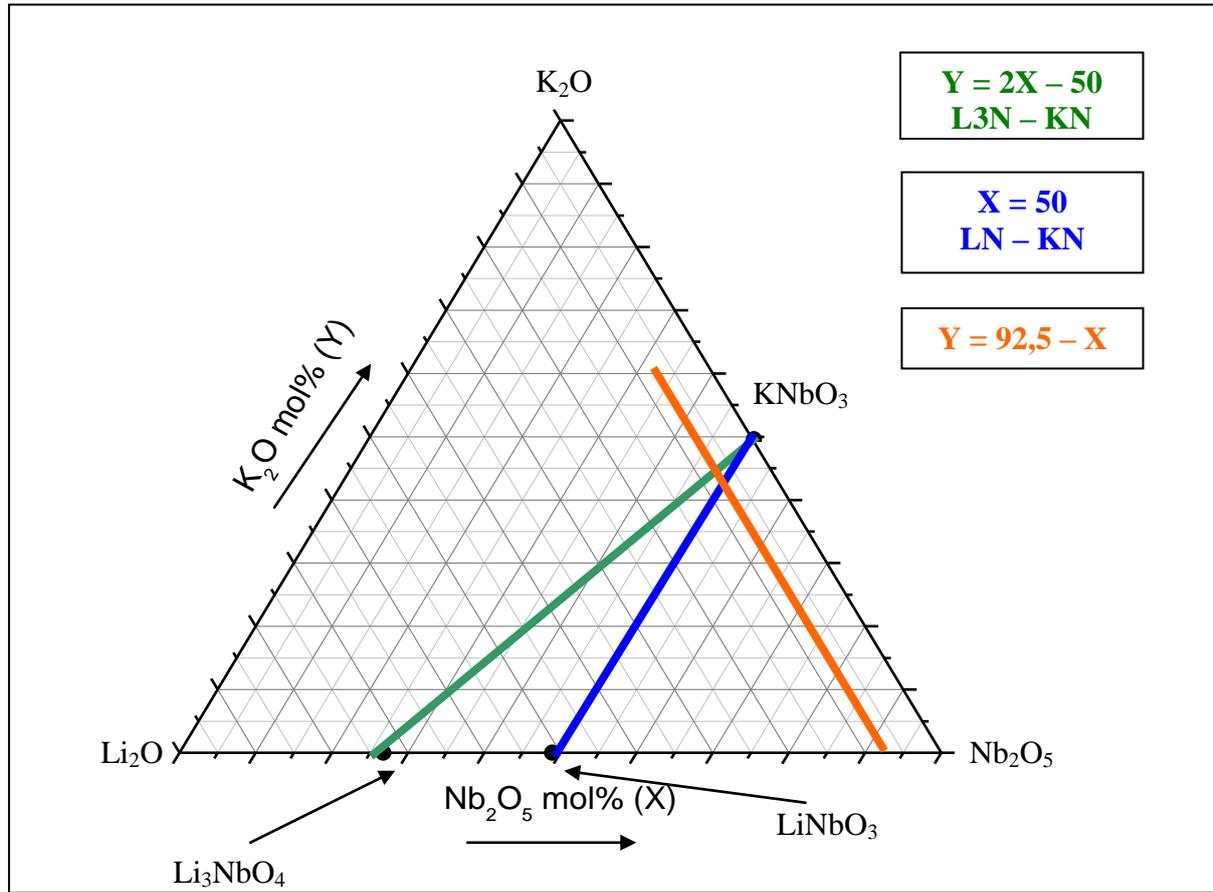


Figure III.1: Traces des trois coupes étudiées dans le système ternaire K_2O - Li_2O - Nb_2O_5

Tableau III.1: Compositions étudiées dans la coupe $Y = 2X - 50$

	% K_2O (Y)	% Nb_2O_5 (X)	% Li_2O (100-X-Y)
KLN 1	20	35	45
KLN 2	23	36,5	40,5
KLN 3	26	38	36
KLN 4	29	39,5	31,5
KLN 5	32	41	27
KLN 6	35	42,5	22,5
KLN 7	38	44	18
KLN 8	40	45	15
KLN 9	42	46	12
KLN 10	45	47,5	7,5

Tableau III.2: Compositions étudiées dans la coupe X = 50

	% K ₂ O (Y)	% Nb ₂ O ₅ (X)	% Li ₂ O (100-X-Y)
KLN 11	20	50	30
KLN 12	23	50	27
KLN 13	26	50	24
KLN 14	29	50	21
KLN 15	32	50	18
KLN 16	35	50	15
KLN 17	38	50	12
KLN 18	40	50	10
KLN 19	42	50	8
KLN 20	45	50	5

Tableau III.3: Compositions étudiées dans la coupe Y = 92,5 – X

	% K ₂ O (Y)	% Nb ₂ O ₅ (X)	% Li ₂ O (100-X-Y)
KLN 21	30	62,5	7,5
KLN 22	32	60,5	7,5
KLN 23	34	58,5	7,5
KLN 24	36	56,5	7,5
KLN 25	38	54,5	7,5
KLN 26	40	52,5	7,5
KLN 27	42	50,5	7,5
KLN 28	44	48,5	7,5
KLN 29	46	46,5	7,5
KLN 30	48	44,5	7,5
KLN 31	50	42,5	7,5

Ces compositions ont été étudiées à l'aide de la Diffraction des Rayons X (DRX) à température ambiante et par analyse thermique différentielle (ATD). Ces deux techniques sont indispensables pour toute étude de diagramme de phases.

III.1.a – Diffraction de rayons X (DRX) et identification des phases

La poudre a été finement broyée et placée dans un support de téflon évidé sur quelques millimètres. La surface est ensuite aplanie et mise à niveau à l'aide d'une lame de verre pour éviter le décalage des pics. L'intégralité des spectres de diffraction X se trouve en **Annexe 1**.

1/ Coupe isopléthique $Y = 2X - 50$ (L3N – KN)

La **figure III.2** montre le spectre de diffraction de rayons X d'un échantillon de composition : 32 mol% K_2O , 27 mol% Li_2O et 41 mol% Nb_2O_5 . Selon cette figure, il existe deux phases dans ce domaine (Li_3NbO_4 et $KNbO_3$). Pour toutes les autres compositions, les spectres sont identiques à celui-ci en ce qui concerne la nature et le nombre de phases en présence.

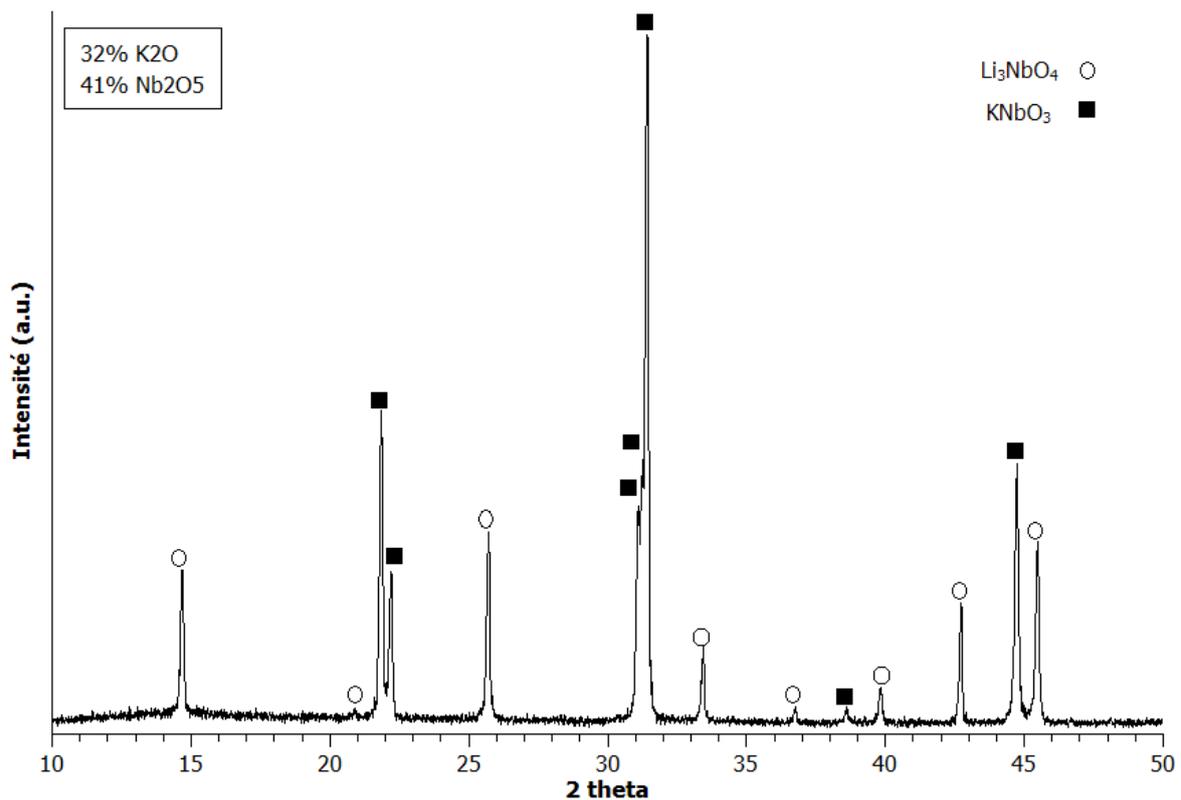


Fig III.2: Spectre de DRX du mélange $X = 41$, $Y = 32$

2/ Coupe isopléthique X = 50 (LN – KN)

La **figure III.3** montre les spectres de diffraction de rayons X pour quatre échantillons. A noter que les petits décalages des raies des spectres que l'on observe sont vraisemblablement dus à la surface de la poudre qui n'était pas parfaitement lissée et de niveau avec le porte-échantillons.

Le mélange correspondant à Y=20 est triphasé et renferme les phases : KLNss + L3N + LN. Quand la concentration en oxyde de potassium (Y) augmente, la nature des phases en équilibre évolue. La phase LN n'est plus observée quand Y>28, la phase KN apparaît à partir de Y=32 et la phase L3N disparaît au delà de Y=40.

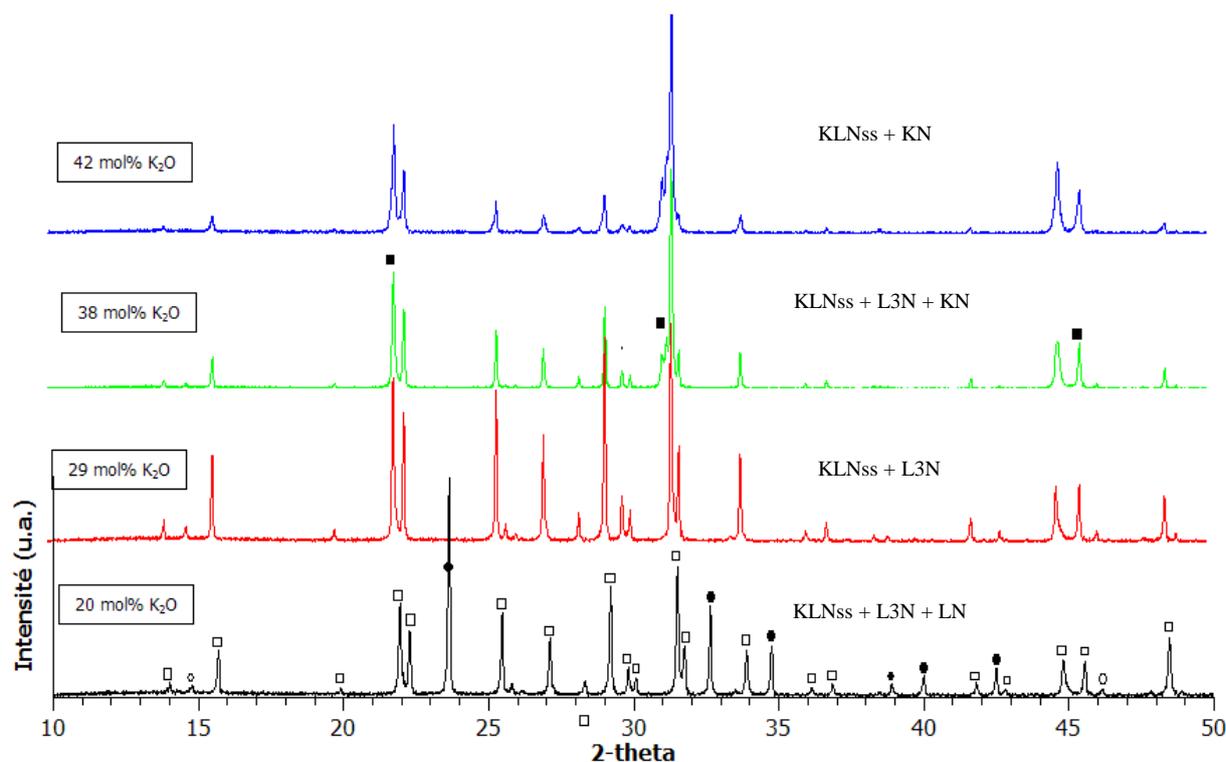


Fig III.3: Spectres types de DRX obtenus dans la coupe X = 50 (LN + KN).

3/ Coupe isopléthique $Y = 92,5 - X$

La **figure III.4** montre les spectres de diffraction de rayons X de quatre échantillons. L'évolution du spectre tout le long de cette coupe est notable. Nous remarquons la disparition de certaines phases et l'apparition de nouvelles lorsque la concentration de K_2O augmente. Tout d'abord, nous avons un domaine monophasé (KLNss) pour $30 \leq Y \leq 34$ (concentration de K_2O entre 30 et 34 mol%). Entre $Y = 36$ et 42 , une nouvelle phase est détectée et le domaine devient biphasé : KLNss + KN. Entre $Y = 42$ et 44 , nous obtenons un domaine triphasé : KLNss + KN + L3N. A partir de $Y = 46$, le mélange est biphasé : KN + L3N. Compte-tenu du fait que cette coupe intercepte la coupe $Y = 2X - 50$ à $X = 47,5$ et $Y = 45$ et que le spectre de ce mélange est biphasé (L3N + KN), on peut conclure qu'à partir de $Y = 46$, les mélanges sont triphasés, mais que la troisième phase n'est pas détectable. La raison tient vraisemblablement dans le fait que son point représentatif est éloigné des compositions étudiées et que sa teneur est donc faible.

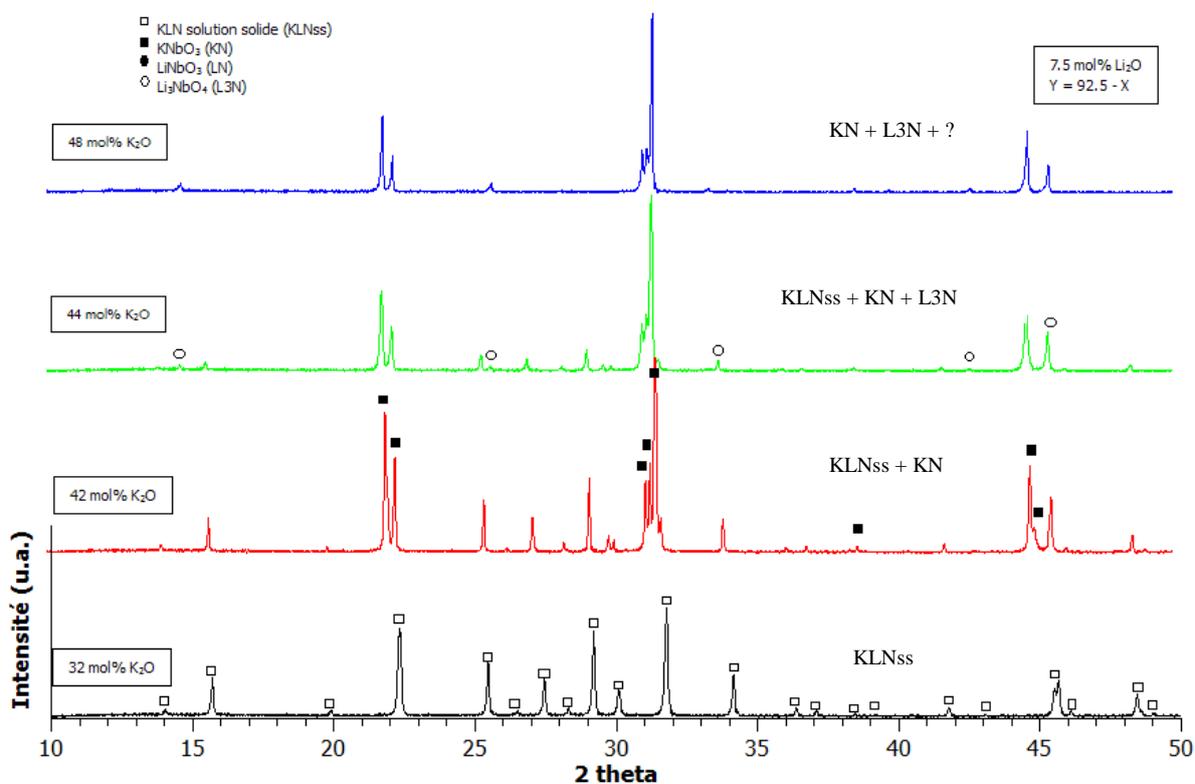


Fig III.4: Spectres types de DRX dans la coupe $Y = 92,5 - X$

4/ Diagramme de phases à température ambiante

Grâce aux spectres obtenus par la diffraction des rayons X, nous pouvons établir les limites des différents domaines d'équilibres entre phases en regroupant les résultats obtenus (**tableau III.4**).

Tableau III.4: Domaines d'existence des différentes phases solides dans le système ternaire $K_2O-Li_2O-Nb_2O_5$

Coupe	Y	Domaine	Phases
$Y = 2X - 50$ (L3N - KN)	20 - 45	biphasé	KN + L3N
$X = 50$ (LN - KN)	20 - 26	triphasé	LN + L3N + KLNss
	29	biphasé	L3N + KLNss
	32 - 38	triphasé	KN + L3N + KLNss
	40 - 45	biphasé	KN + KLNss
$Y = 92,5 - X$	30 - 34	monophasé	KLNss
	36 - 42	biphasé	KN + KLNss
	44	triphasé	KN + L3N + KLNss
	46 - 50	triphasé	KN + L3N + ?

En combinant ces résultats avec ceux obtenus précédemment dans un autre travail *[Coc-2005]*, la **figure III.5** donne le diagramme qu'il est possible de construire. Le domaine de la solution solide KLNss (1) est bordé par trois domaines triphasés dans le domaine de composition étudié :



et par trois domaines biphasés :



Ces résultats sont en bon accord avec le diagramme publié par Ikeda et Kiyohashi *[Ike-1970]*.

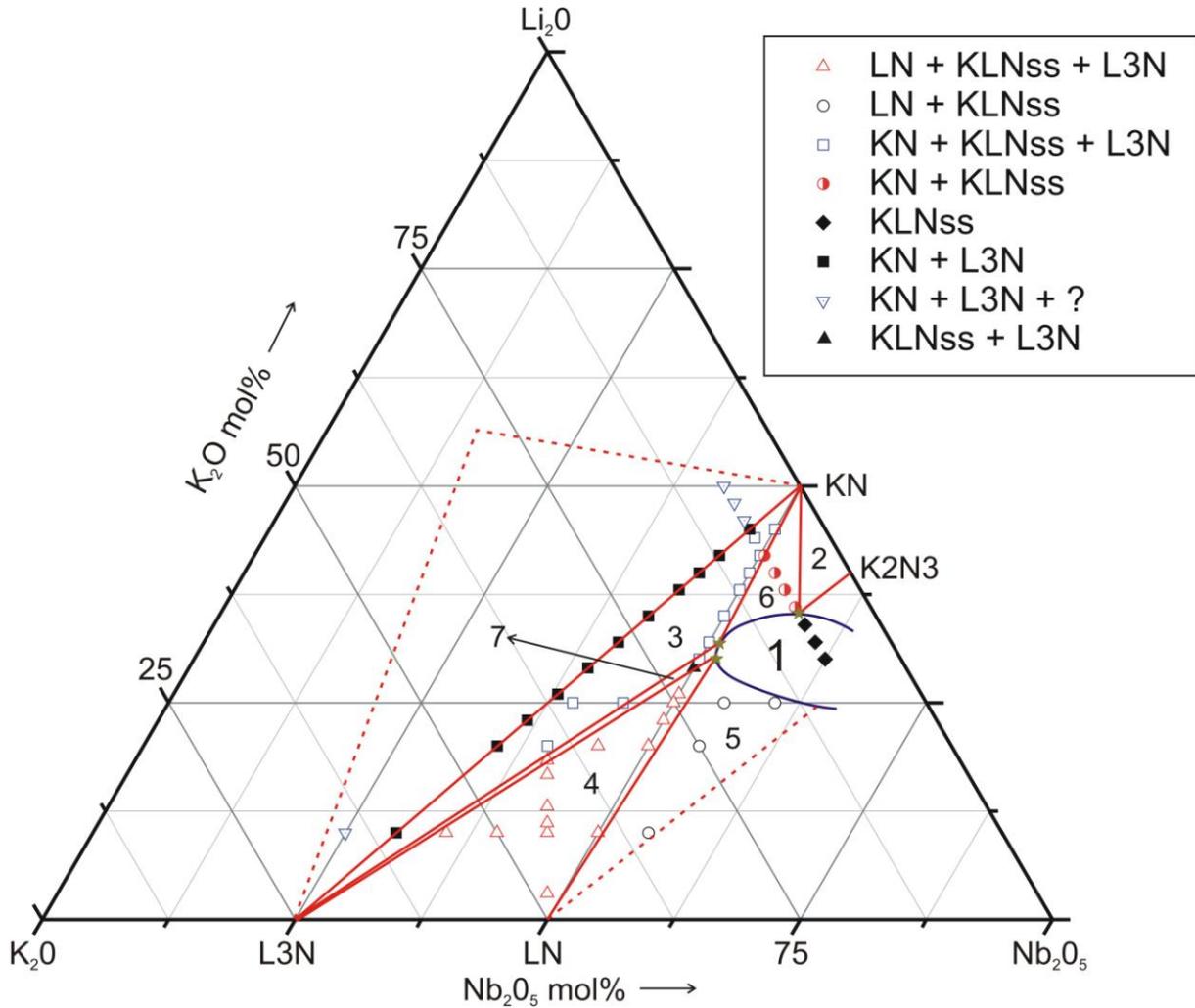


Fig III.5: Diagramme de phases à température ambiante du système ternaire $K_2O-Li_2O-Nb_2O_5$

III.1.b – Etude par analyse thermique différentielle (ATD)

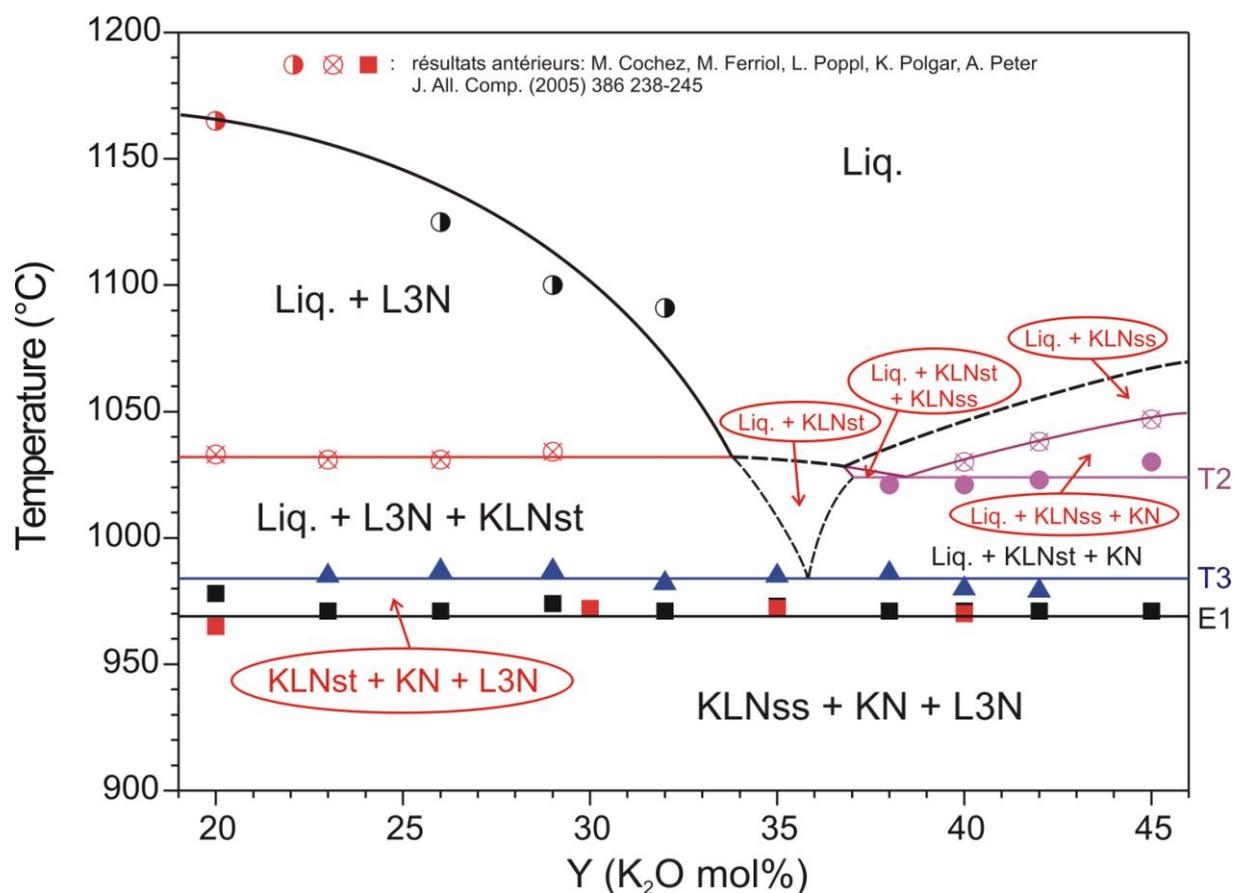
Compte-tenu de l'identification des phases par diffraction des rayons X, l'interprétation des mesures d'analyse thermique au chauffage conduit aux résultats exposés ci-après. La précision des mesures a été évaluée à ± 5 °C.

1/ Coupe isopléthique $Y = 2X - 50$ (L3N – KN)

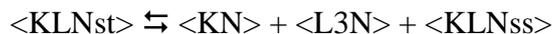
Le **tableau III.5** donne les températures des différents accidents thermiques enregistrés par ATD. En combinant ces valeurs aux résultats précédents obtenus dans notre laboratoire [*Coc-2005*], nous pouvons tracer l'allure de la coupe isopléthique (**Fig III.6**).

Tableau III.5: Accidents thermiques enregistrés pour chaque composition dans la coupe $Y=2X-50$

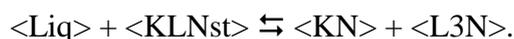
Y (mol% K_2O)	Pic 1 (°C)	Pic 2 (°C)	Pic 3 (°C)	Pic 4 (°C)	T_{fusion} (°C)
20	977				
23	970	985			
26	970	987			1125
29	974	987			1098
32	969	982			1090
35	971	986			
38	969	987	1022		
40	969	981	1022	1028	
42	968	981	1023	1037	
45	967		1027	1045	

**Fig III.6:** Coupe isopléthique $Y = 2X - 50$ (L3N - KN)

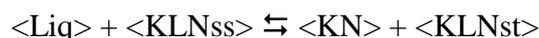
D'après la **figure III.6**, trois réactions invariantes ternaires sont détectées. La première a lieu à 969°C. C'est une réaction eutectoïde (E1) :



qui se prolonge sur tout le domaine de composition étudié. A température légèrement plus haute (984°C), se produit une autre réaction invariante sur tout le domaine de composition étudié qui a été attribuée à une réaction péritectique transitoire (T3) :



Une 2^{ème} réaction péritectique transitoire (T2) est observée :



à partir de Y = 37 (concentration supé

rieure à 37 mol% de K₂O) et pour une température proche de 1024°C.

Le palier observé à 1032 °C pour Y<34 correspond au passage du domaine triphasé : Liq. + L3N + KLNss au domaine biphasé : Liq. + L3N.

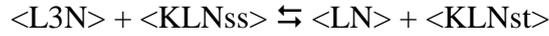
2/ Coupe isopléthique X = 50 (LN – KN)

Les accidents thermiques des échantillons de la coupe LN – KN sont reportés dans le **tableau III.5**. En combinant ces valeurs aux résultats précédents obtenus dans notre laboratoire *{Coc-2005}*, nous obtenons l'allure de la coupe isopléthique de la **Fig III.7**

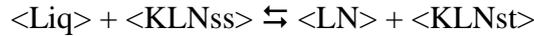
Tableau III.5: Accidents thermiques enregistrés pour chaque composition dans la coupe X=50

Y (mol% K ₂ O)	Pic 1 (°C)	Pic 2 (°C)	Pic 3 (°C)	Pic 4 (°C)	Pic 5 (°C)	T _{fusion} (°C)
20		990			1058	
23		991			1058	
26		990		1050		1086
29		990			1058	
30	965			1050		1070
32	966			1050		1062
35	961		1020			1075
38	962			1030		1071
40	960			1036		1086
42				1040		
45				1040		

D'après la **figure III.7**, quatre réactions invariantes ternaires sont détectées : deux réactions péritectiques transitoires, une réaction eutectoïde et une réaction eutectique. La 1^{ère} réaction est la réaction eutectoïde (E1) observée dans la coupe $Y = 2X - 50$ (L3N – KN), mais elle n'intervient qu'à partir de $Y = 30$ (composition supérieure à 30 mol% de K_2O). La 2^{ème} réaction détectée est une réaction péritectoïde transitoire à 993 °C (P) :



observée pour $Y < 30$. Les deux dernières réactions invariantes ternaires (T2 et T1) sont détectées à 1024 et 1045 °C respectivement. (T2) est la réaction déjà mise en évidence dans la coupe $Y = 2X - 50$ et est observée pour $Y > 30$ tandis que (T1) correspond à :



et est observée pour $Y < 30$. La température à laquelle se produit la réaction (T1) n'a pas pu être mise en évidence expérimentalement de façon indubitable en raison de la proximité de l'accident thermique traduisant le passage du domaine à trois phases : $LN + KLNss + KLNst$ au domaine biphasé : $Liq. + LN$ conduisant à une superposition des pics d'ATD. Il en est de même pour (T2).

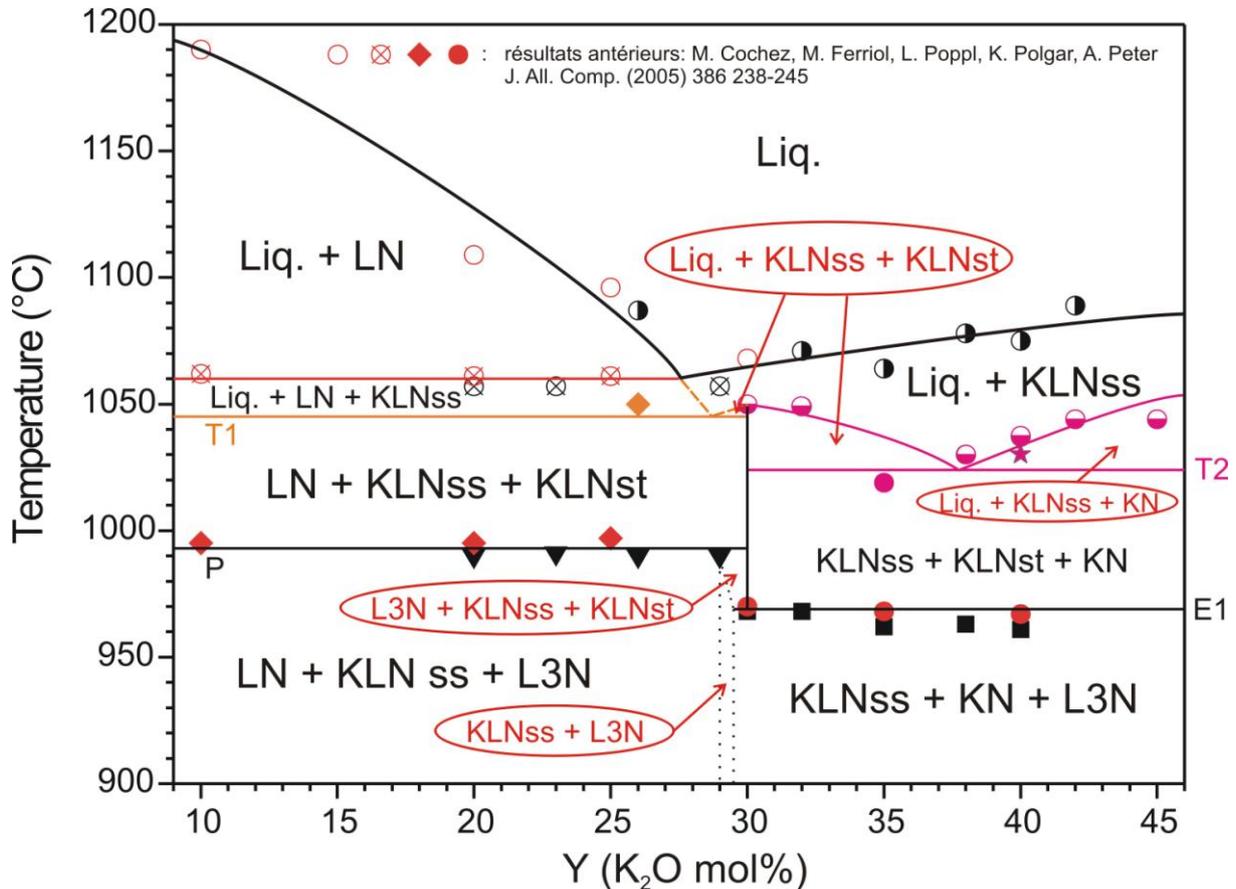


Fig III.7: Coupe isopléthique $X = 50$ (LN – KN)

3/ Coupe isopléthique $Y = 92,5 - X$

Dans le domaine de composition étudié dans la coupe $Y = 92,5 - X$, en ATD, les fusions sont difficiles à détecter car elles se traduisent par des pics étalés et de faible intensité. Il en est de même pour les changements de domaines et seules les réactions invariantes ou à l'état solide donnent des signaux de bonne qualité et exploitables de manière indubitable. Ce comportement est assez caractéristique de ce système ternaire dont le diagramme de phases est donc difficile à déterminer expérimentalement, ce qui explique peut être le peu de publications dans ce domaine. Qui qu'il en soit, dans l'état actuel du travail, il n'est pas possible de proposer une interprétation cohérente des résultats d'analyse thermique pour cette coupe et il convient de trouver des conditions de mesure satisfaisantes conduisant à des résultats exploitables.

4/ Diagramme de phases ternaire $K_2O - Li_2O - Nb_2O_5$

Néanmoins, à partir des résultats obtenus lors de l'étude des coupes isopléthiques $Y = 2X - 50$ et $X = 50$, combinés aux résultats précédemment obtenus *{Coc-2005}* et *{Fer-2009}*, la projection des lignes monovariantes sur le plan des compositions est donnée dans la **figure III.8**. Le **tableau III.6** regroupe les différentes réactions observées.

Tableau III.6: Réactions intervenant dans le système ternaire $K_2O-Li_2O-Nb_2O_5$

Réaction	Type de réaction	Symbole	Température (°C)
$KLNst \leftrightarrow Liq. + KLNss$	Fusion non congruente		1050
$KLNst \leftrightarrow KN + L3N + KLNss$	Eutectoïde	E1	969
$Liq(3) + KLNst \leftrightarrow KN + L3N$	Peritectique transitoire	T3	984
$L3N + KLNss \leftrightarrow LN + KLNst$	Peritectoïde transitoire	P	993
$Liq(4) \leftrightarrow LN + L3N + KLNst$	Eutectique	E	997
$Liq(2) + KLNss \leftrightarrow KN + KLNst$	Peritectique transitoire	T2	1024
$Liq(1) + KLNss \leftrightarrow LN + KLNst$	Péritectique transitoire	T1	1045

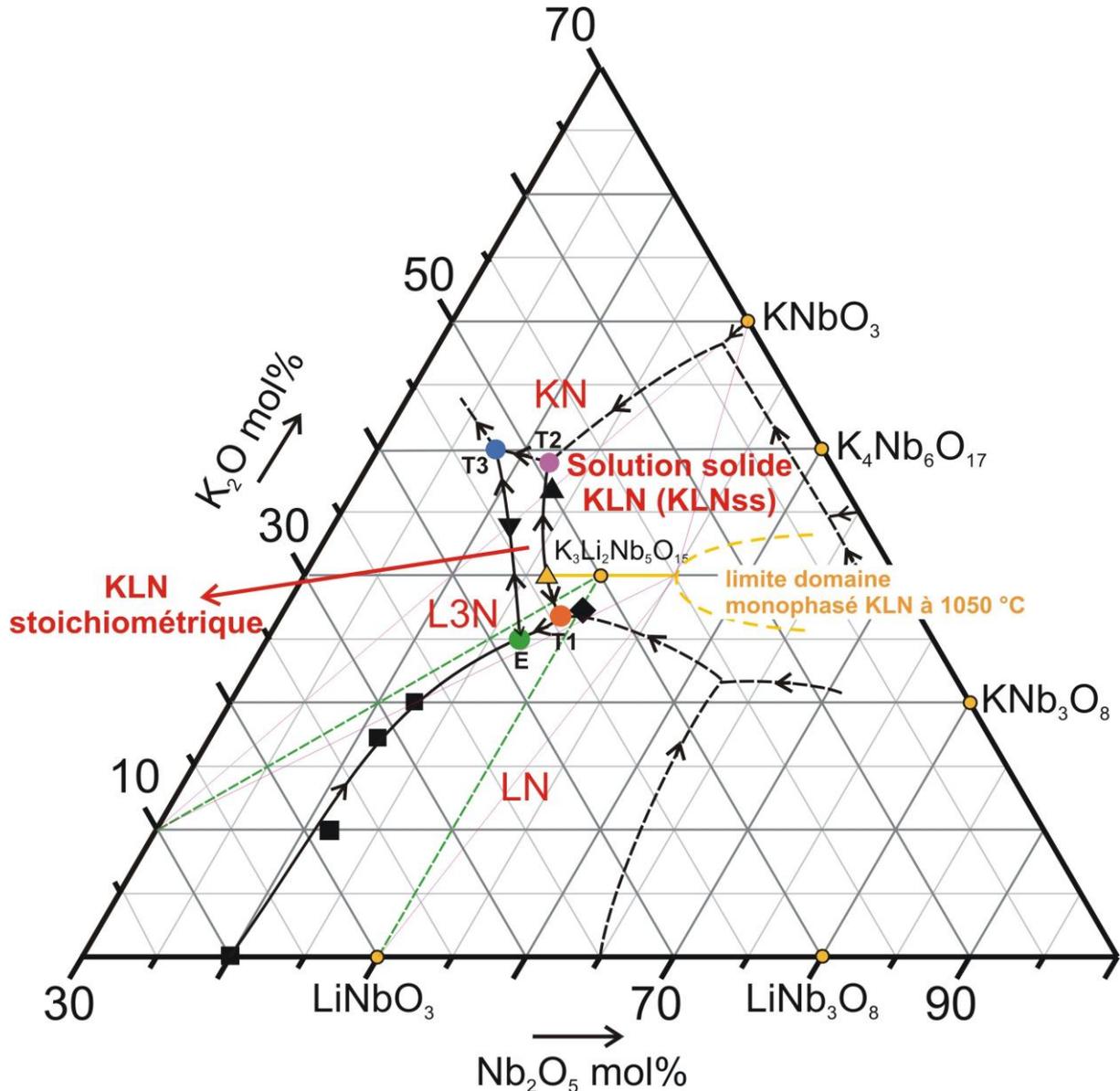


Fig III.8: Projection des lignes monovariantes sur le plan des composition du diagramme de phase ternaire K_2O - Li_2O - Nb_2O_5

Le diagramme obtenu apparaît nettement plus complexe que celui proposé par Scott et coll. en 1970 *{Sco-1970}*. Il met en jeu une fusion non congruente du composé ternaire $K_3Li_2Nb_5O_{15}$, une réaction eutectoïde, une réaction péritectoïde transitoire, une réaction eutectique et trois réactions péritectiques transitoires. On constate également que la phase $K_3Li_2Nb_5O_{15}$ stoechiométrique possède un domaine de cristallisation étroit que Scott et coll. n'avaient pas mis en évidence et il est donc possible de faire croître des cristaux de cette phase en se plaçant dans ce domaine comme l'a vraisemblablement fait Ouwerkerk en 1996 *{Ouw-1996}*.

A partir de cette projection, les coordonnées des différents liquides invariants ont pu être estimées graphiquement (**Tableau III.7**).

Tableau III.7: Coordonnées des liquides invariants

Liquide	Réaction	Y (mol% K ₂ O)	X (mol% Nb ₂ O ₅)	100-X-Y (mol% Li ₂ O)
Liq(1)	T1	27	49	24
Liq(2)	T2	39	42,5	18,5
Liq(3)	T3	40	38	22
Liq(4)	E	25	47	28

Les coordonnées des liquides correspondant aux réactions E et T1 sont cohérentes avec celles obtenues précédemment *{Coc-2005}*

III.2 – Croissance de fibres cristallines

Les différentes compositions choisies appartiennent toutes à la coupe isopléthique $Y = 30$ mol% K₂O et pour des concentrations en Nb₂O₅ comprises entre 45 et 53 mol%, soit des composés de formule $K_3Li_{2-x}Nb_{5+x}O_{15+2x}$ avec $-0,5 < x < 0,3$. Des germes monocristallins de niobate de lithium et de potassium (KLN) et de niobate de strontium et de baryum (SBN) orientés selon l'axe \hat{d} ont été utilisés pour le tirage des fibres. La vitesse de tirage a été fixée à $0,3 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ et les gradients thermiques ont été ajustés pour obtenir des fibres régulières non fracturées au passage de la transition para-ferroélectrique (vers 450-550 °C) *{Sco-1970}*.

Après tirage, les fibres sont caractérisées par microscopie optique pour confirmer leur qualité cristalline. La **figures III.9** montre sept exemples de fibres obtenues pour sept compositions différentes ($x = -0,5; -0,25; 0; 0,19; 0,23; 0,27$ et $0,3$).

Les fibres ont été obtenues avec des longueurs comprises entre 10 et 120 mm pour un diamètre apparent de l'ordre de 300 à 650 μm qui varie en fonction des paramètres de tirage. Elles se caractérisent par une certaine fragilité.

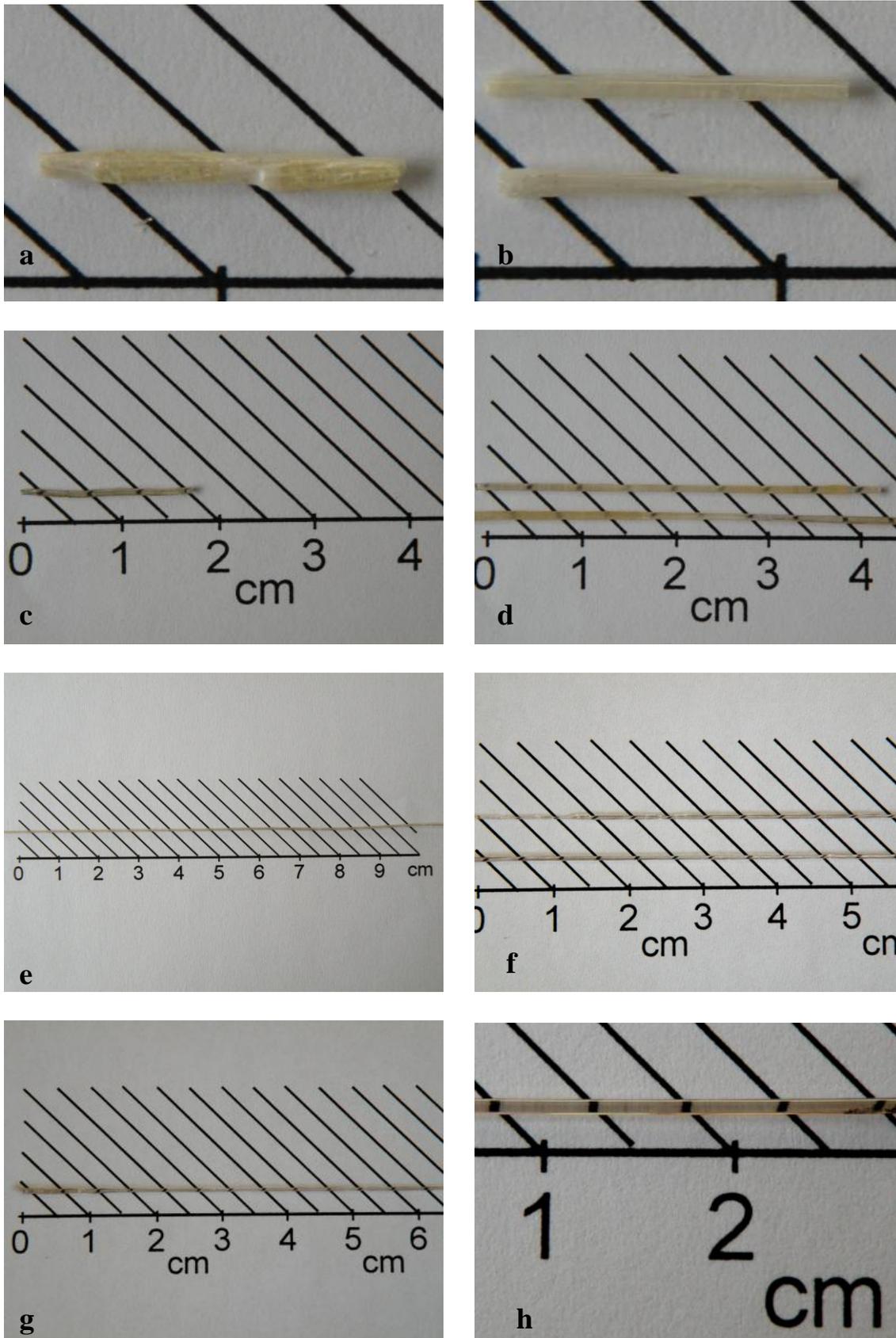


Fig III.9: *Fibres monocristallines de KLN, $K_3Li_{2-x}Nb_{5+x}O_{15+2x}$*

a) $x = -0,5$; b) $x = -0,25$; c) $x = 0$; d) $x = 0,19$; e) $x = 0,23$; f) $x = 0,27$; g) $x = 0,3$; h) grossissement de la fibre $x = 0,23$ illustrant la transparence des cristaux

On constate que les fibres correspondant aux deux compositions $x = -0,5$ et $x = -0,25$ (c'est à dire: 45 et 47,5 mol% Nb_2O_5) sont assurément polyphasées (cristallisation secondaire) et que le taux de phase secondaire semble plus important pour la fibre la moins riche en oxyde de niobium. Ce résultat peut s'expliquer en considérant le tracé de la coupe isopléthique $Y = 30$ publié précédemment [Fer-2009] et présenté dans la **figure III.10**. Compte-tenu du fait que, dans la méthode utilisée, la cristallisation correspond à une trempe du liquide de départ, on voit que pour les deux compositions 45 et 47,5 mol% Nb_2O_5 , compte-tenu aussi de l'existence probable d'une zone de surfusion, la cristallisation se produisant n'est pas celle de la solution solide KLN et que très rapidement on traverse plusieurs domaines triphasés pour lesquels les cinétiques de transition de phases sont vraisemblablement suffisantes pour initier l'apparition des phases secondaires.

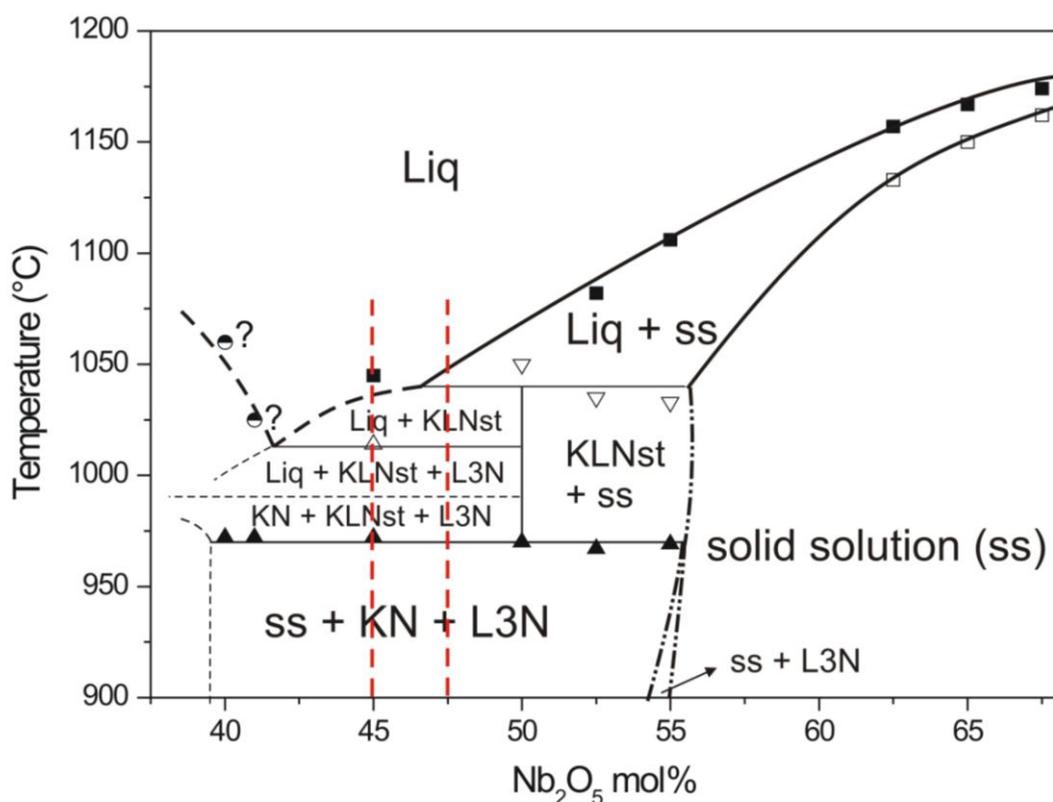


Fig III.10: Coupe isopléthique $Y = 30$ (30 mol% K_2O) du système ternaire $\text{K}_2\text{O}-\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5$ [Fer-2009]

L'examen, par microscopie optique, des fibres telles qu'obtenues au sortir de la croissance nous a permis de constater qu'elles étaient transparentes et exemptes de fractures, bulles et inclusions et qu'elles ne présentaient que quelques défauts de surface. (**Figure III.11**).

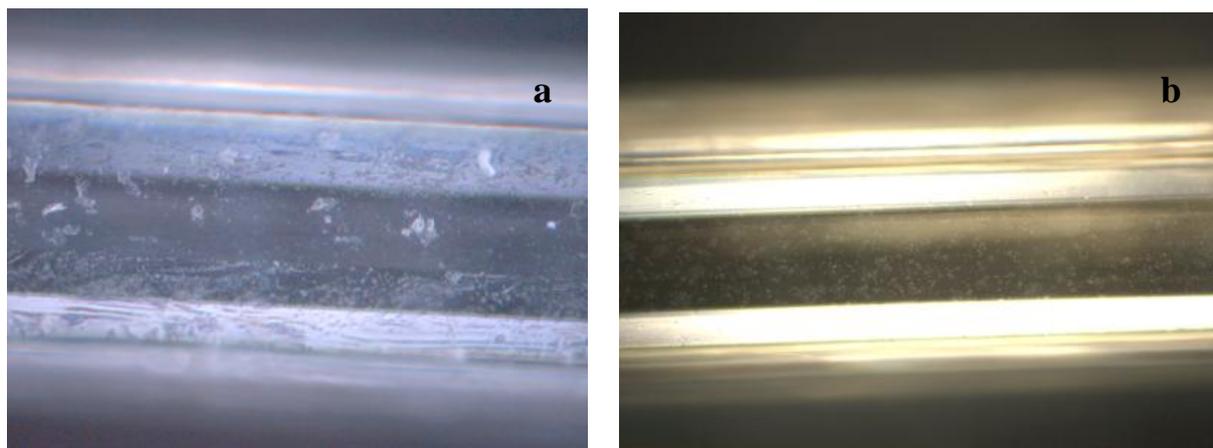


Fig III.11: Clichés types de fibres monocristallines de KLN en microscopie optique (Gx50)
 (a) : 30 mol% K_2O et 51.9 mol% Nb_2O_5 ; (b): 30 mol K_2O et 50 mol% Nb_2O_5

Le **tableau III.8** regroupe les principales caractéristiques des tirages effectués.

Tableau III.8: Résumé des observations faites lors du tirage des fibres dans la coupe X = 50

$K_3Li_{2-x}Nb_{5+x}O_{15+2x}$	mol% Nb_2O_5	Facilité de tirage	Aspect des fibres	Observations
x = -0,5	45	Difficile	Blanche	Polyphasée
x = -0,25	47,5	Difficile	Blanche	Polyphasée
x = 0	50	Difficile	Transparente	Bonne qualité
x = 0,19	51,9	Facile	Transparente	Bonne qualité
x = 0,23	52,3	Très facile	Transparente	Bonne qualité
x = 0,27	52,7	Très facile	Transparente	Bonne qualité
x = 0,3	53	Facile	Transparente	Bonne qualité

III.3 – Caractérisation des fibres de KLN

III.3.a – Orientation cristalline

La croissance, par la technique de la micro-goutte pendante, de fibres cristallines de KLN orientées selon une direction cristallographique bien précise n'est pas aisée. En effet, les causes de perte de l'orientation sont diverses et les cristaux tendent alors à se développer selon l'axe \hat{c} qui est l'axe de croissance naturelle de KLN et également, l'axe optique. Des applications en optique non-linéaire nécessitent l'obtention de fibres strictement orientées selon l'axe \hat{c} afin de pouvoir bénéficier des possibilités offertes par un angle d'accord de phase à 90° de l'axe optique à la température ambiante. Une des causes les plus sensibles de désorientation qui a été identifiée est le mauvais centrage et le mauvais alignement du germe et du capillaire qui doivent être réalisés très précisément, condition difficile à remplir compte-tenu du mode de fabrication des creusets.

Le contrôle de l'orientation des cristaux doit donc être systématique. Nous avons montré au chapitre I que la géométrie adoptée pour des mesures de spectroscopie Raman (direction d'illumination, de polarisation et d'observation) modifiait sensiblement l'observation des différents modes de vibration et donc, l'allure des spectres. Nous avons mis à profit ce comportement pour confirmer l'orientation cristalline des fibres obtenues.

Pour cela, dans un premier temps, nous avons considéré une fibre de KLN stoechiométrique *{Fer-2009}* orientée selon l'axe \hat{c} (cette direction correspondant à l'axe de croissance). Nous l'avons ensuite analysée par spectroscopie Raman dans 4 géométries (**figure III.13**) :

1/ polarisation selon l'axe du cristal (x), analyse de la composante selon X de la lumière diffusée

2/ polarisation perpendiculaire à l'axe du cristal, analyse de la composante selon Z de la lumière diffusée

Après rotation de 90° du cristal autour de son axe, on répète les géométries précédentes.

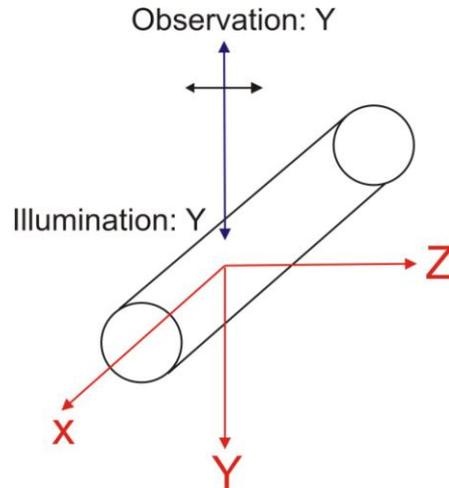


Fig III.12 : Schéma illustrant les géométries utilisées pour l'étude des cristaux en spectroscopie Raman

Les **figures III.13 et III.14** donnent les spectres obtenus. Ainsi, une fibre convenablement orientée selon l'axe \hat{a} donnera les spectres Raman de la **figure III.13** dans les mêmes conditions de géométrie. Si la fibre est orientée selon l'axe \hat{b} , les spectres seront inversés pour des conditions de géométrie identiques.

Cette méthode est rapide et permet de suivre l'évolution de l'orientation des fibres sur toute leur longueur et ainsi de détecter des changements intempestifs.

Toutes les fibres ont été analysées de cette manière et il faut constater qu'aucune fibre orientée selon l'axe \hat{a} n'a pu être obtenue sauf dans trois cas : deux fibres de composition 45 mol% Nb_2O_5 et une fibre de composition 47,5 mol% Nb_2O_5 , fibres correspondant à un matériau polyphasé (cristallisation secondaire) mais qui ont perdu leur orientation au cours du tirage. Ces observations confirment la difficulté de tirage des fibres de KLN par la méthode de la micro-goutte pendante. Les conditions de tirage doivent donc être revues et définies beaucoup plus précisément. Des problèmes d'orientation ont été remarqués par Foulon *[Fou-1996]* lors de la croissance de fibres de KLN par la technique LHPG.

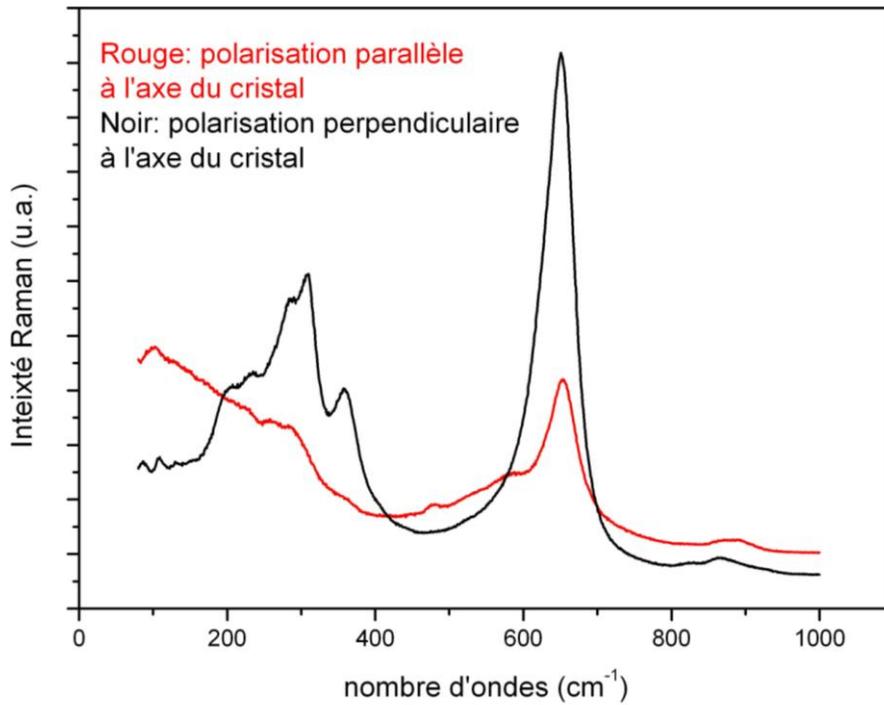


Fig III.13: Spectres Raman d'une fibre de KLN dans la géométrie de la figure III.13

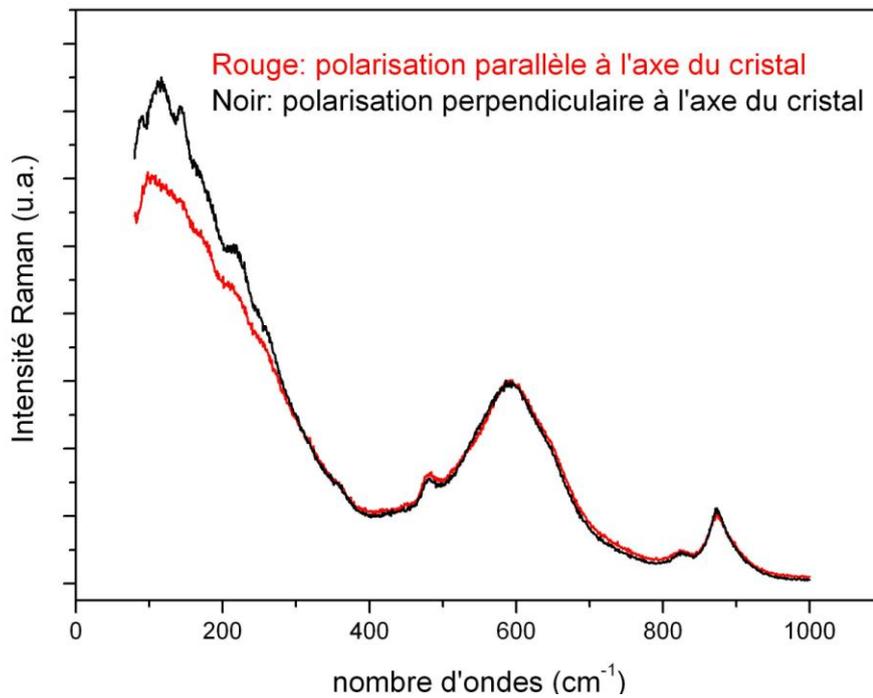


Fig III.14 Spectres Raman d'une fibre de KLN après rotation autour de l'axe de croissance

III.3.b – Homogénéité en composition

La longueur d'onde d'accord de phase dépend fortement de la composition des cristaux (voir Chapitre I). Dans ces conditions, il est nécessaire, pour optimiser les effets non-linéaires, de disposer de fibres les plus homogènes possibles en composition le long de l'axe de tirage. Cette étude a également été réalisée par spectroscopie Raman. Pour chaque fibre, les spectres Raman ont été enregistrés avec un pas de mesure compris entre 2 et 5 mm. Comme cela a été décrit au chapitre I [*For-1996*], le mode de vibration interne des octaèdres de niobium (ν_2), situé vers 650 cm^{-1} est fortement dépendant de la composition du cristal. En effet, toute variation de composition et donc, d'environnement, va modifier les contraintes exercées (compression plus ou moins importante), entraînant une modification de la fréquence de vibration.

La **figure III.15** donne, à titre d'exemple, l'évolution des spectres Raman enregistrés le long de l'axe d'une fibre de KLN, de longueur 75 mm et correspondant à la composition : 30 mol% K_2O et 53 mol% Nb_2O_5 ($x = 0,3$).

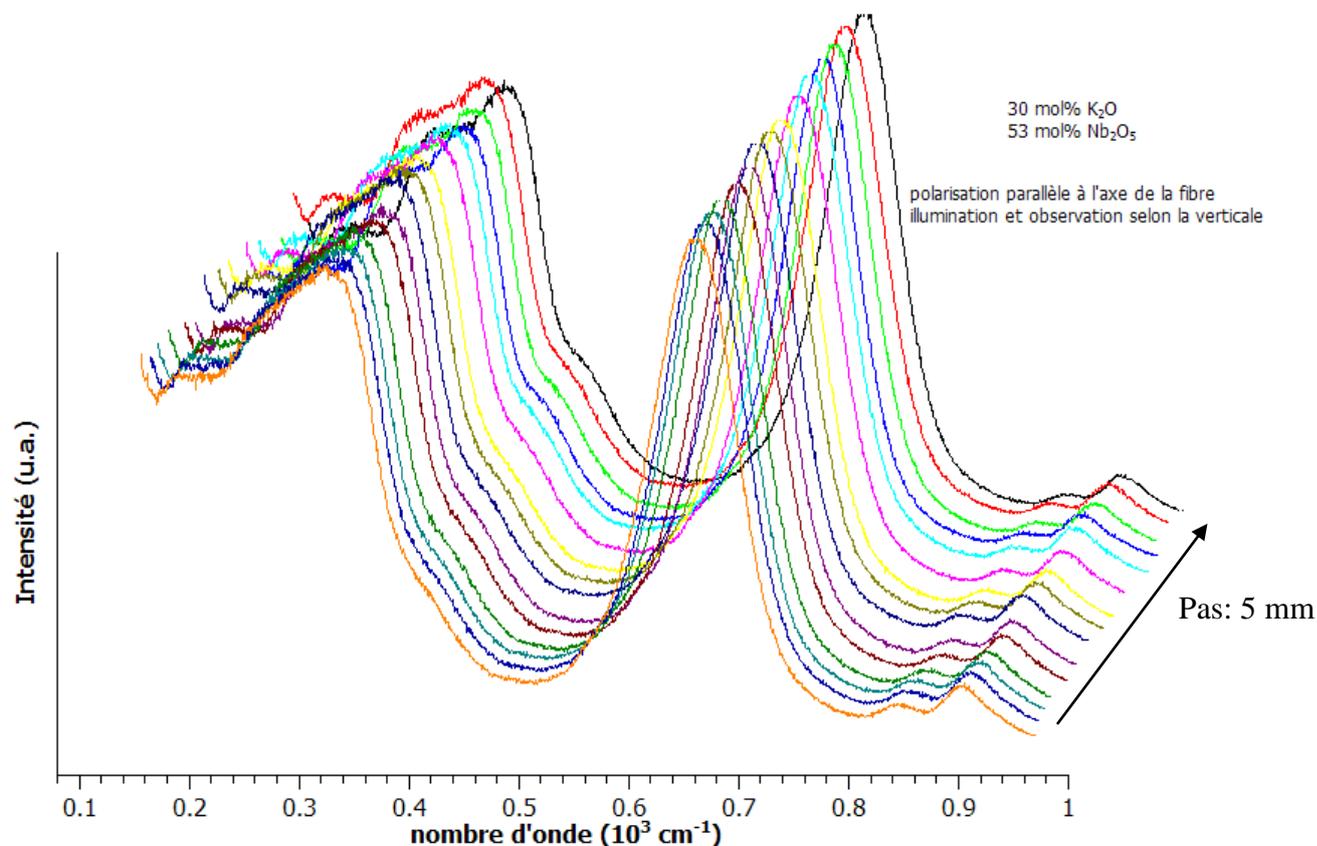


Fig III.15: Evolution du spectre Raman le long d'une fibre de KLN (30 mol % K_2O , 53 mol% Nb_2O_5)

Pour cette même fibre, la **figure III.16** donne l'évolution de la position du mode ν_2 tout au long de l'axe de croissance. L'**annexe 2** rassemble les courbes donnant l'évolution de cette bande le long de l'axe de tirage pour toutes les fibres étudiées.

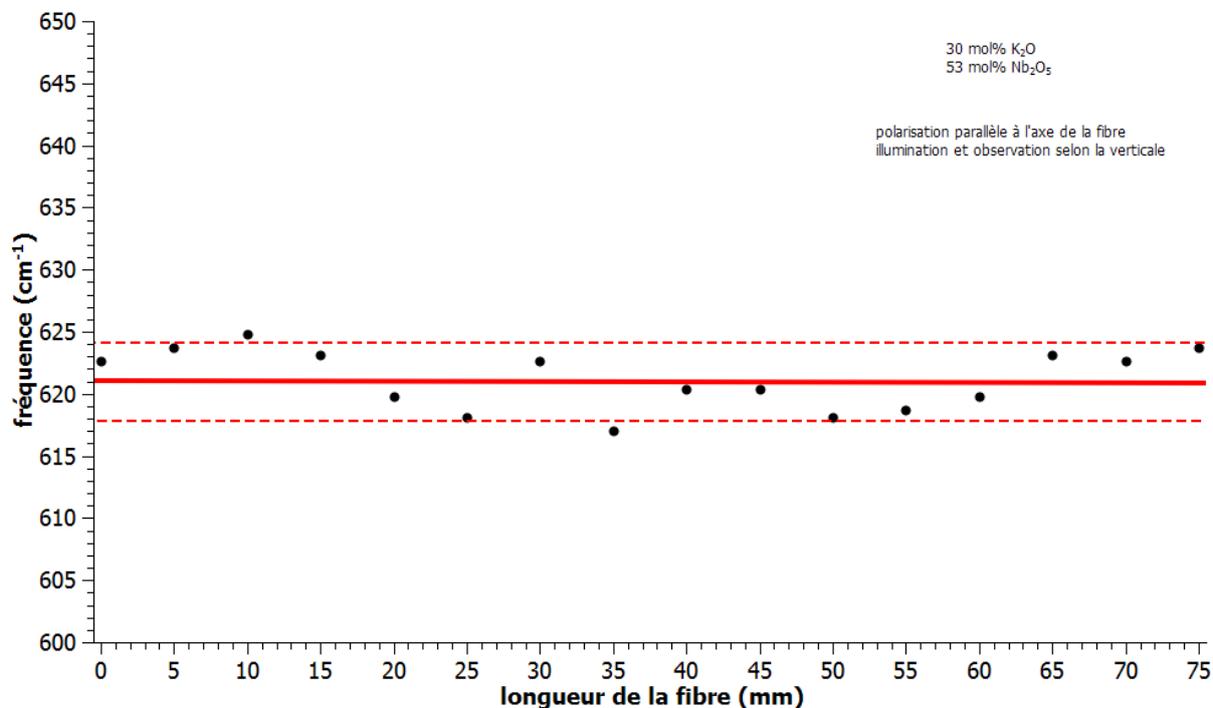


Fig III.16 Evolution de la fréquence du mode ν_2 le long de l'axe de tirage d'une fibre de KLN (30 mol% K₂O, 53 mol% Nb₂O₅)

Compte-tenu des erreurs expérimentales, aucune évolution notable des spectres et de la position de la bande ν_2 n'a pu être détectée, ce qui permet de conclure à une bonne homogénéité de composition des fibres tout au long de l'axe de tirage.

III.3.c – Influence de la composition sur les modes de vibration

Les fibres étant orientées selon l'axe \hat{c} , les spectres de diffusion Raman ont été obtenus selon deux polarisations : parallèle ou perpendiculaire à l'axe de tirage, ce qui correspond respectivement aux géométries suivantes : Y(ZZ)Y ou X(ZZ)X et Y(XX)Y ou X(YY)X en notation de Porto, les deux axes x et y étant équivalents (symétrie quadratique). A titre d'exemple, la **figure III.17** donne les spectres d'une fibre de KLN de composition 30 mol% K₂O et 53 mol% Nb₂O₅ dans ces deux configurations. L'**annexe 3** rassemble les spectres des fibres des autres compositions étudiées. Dans tous les cas, les spectres dont la

polarisation est parallèle à l'axe de tirage sont plus intenses que les spectres polarisés perpendiculairement à l'axe de tirage et souvent mieux résolus.

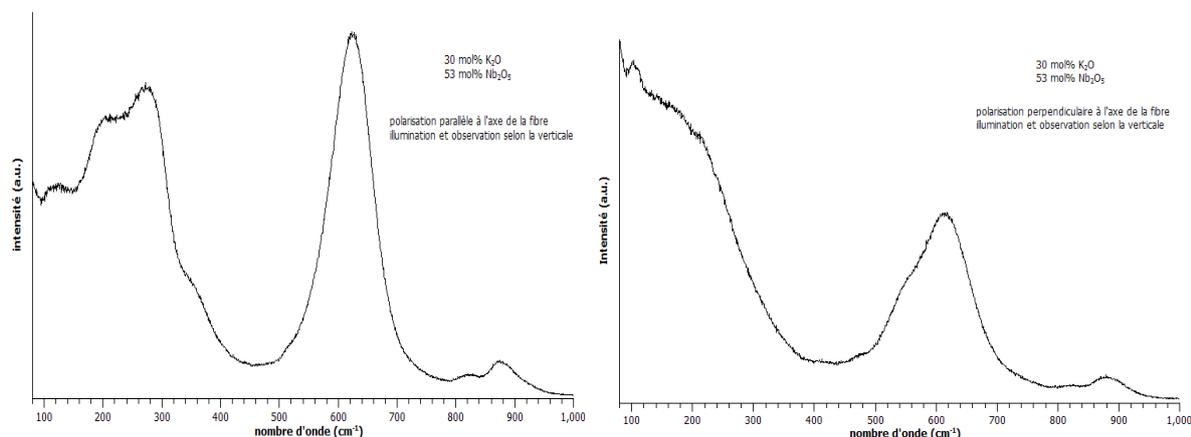


Fig III.17: Spectres de diffusion Raman à température ambiante pour une fibre de KLN de composition 30 mol% K_2O et 53 mol% Nb_2O_5 en configuration $Y(ZZ)Y$ et $Y(XX)Y$

Les spectres Raman apparaissent comme composés de structures larges et mal résolues rendant difficile l'observation de tous les modes prédits par la théorie des groupes. Ce résultat est identique à celui obtenu par Fortin *[For-1996]*. Néanmoins, les spectres montrent une évolution générale en fonction de la composition et peuvent être classés dans deux groupes différents. Le premier groupe contient les compositions 45, 47,5 et 50 mol% Nb_2O_5 . Le second groupe est formé par les autres compositions (51,9, 52,3, 52,7, 53 mol% Nb_2O_5). La différence principale entre ces deux groupes se trouve au niveau du domaine basses fréquences.

La **figure III.18** montre l'évolution du spectre de diffusion Raman pour une composition en niobium comprise entre 45 et 53 mol%. Nous voyons très clairement l'évolution du spectre lorsque la teneur en Nb_2O_5 augmente dans les fibres. Pour le premier groupe (45 – 50 mol% Nb_2O_5), le domaine basses fréquences contient plusieurs pics dont le 5^{ème} mode de vibration interne de l'octaèdre $[NbO_6]^{7-}$ (ν_5). Il est divisé en trois pics ($\sim 87/109/140\text{ cm}^{-1}$). Les autres pics ($150 - 550\text{ cm}^{-1}$) correspondent aux modes de vibration externes des octaèdres de niobium et varient en fonction de la teneur en niobium. Par contre, pour le second groupe (51.9 – 53 mol% Nb_2O_5), ce domaine contient moins de pics et ν_5 correspond à un seul pic situé entre 123 et 131 cm^{-1} selon la composition. De plus, la bande qui se trouve autour de 650 cm^{-1} et qui correspond au 2^{ème} mode de vibration (ν_2) subit deux évolutions en augmentant la concentration en niobium (Nb_2O_5). La position de ce pic se décale vers les basses fréquences et la largeur à mi hauteur augmente. Enfin, le pic

correspondant au 1^{er} mode de vibration (ν_1) qui se trouve près de 870 cm^{-1} se décale légèrement vers les hautes fréquences.

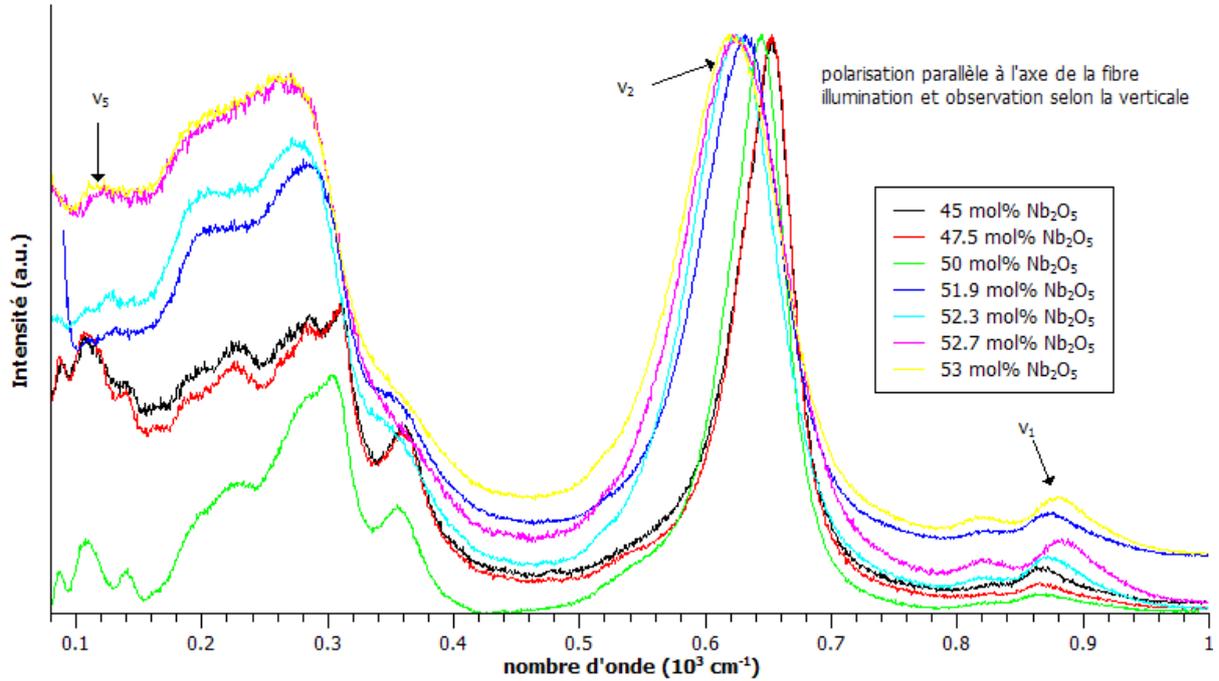


Fig III.18: Spectres de diffusion Raman pour des fibres de KLN de différentes compositions (45 – 53 mol% Nb_2O_5)

Le **tableau III.9** résume ces résultats :

Tableau III.9: Positions des pics des spectres Raman de KLN en fonction de la composition

mol% Nb_2O_5	ν_1 (cm^{-1})	ν_2 (cm^{-1})	ν_5 (cm^{-1})	Modes externes de vibration (cm^{-1})
45	825/861	651	90/118/140	163/191/224/264/278 /290/312/361/382/545
47,5	824/863	655	86/107/140	167/191/225/264/281/309/360/540
50	818/865	648	87/108/140	188/218/264/281/300/307/357/536
51,9	823/869	628	106	203/234/286/307/355
52,3	819/872	624	108	198/276/356
52,7	821/874	623	110	204/272/356
53	819/872	621	110	207/273/352

Le **tableau III.10** et la **figure III.19** montrent l'évolution du décalage de la bande à 650 cm^{-1} telle qu'elle a été déterminée par des mesures successives le long de l'axe de tirage

des fibres (voir **annexe 2**). A noter que pour les mesures de fréquence, nous avons utilisé un calcul d'ajustement d'une fonction de second degré:

$$Y = a + b*x + c*x^2$$

Tableau III.10: Evolution du décalage et de l'aire intégrée du pic ν_2

mol% Nb ₂ O ₅	Orientation	Position ν_2 (cm ⁻¹) et écart type	Homogénéité des fibres
45	<100> puis <001>	651,2 (1,9)	Bonne
47,5	<100> puis <001>	655,4 (3,5); 655,9 (2)	Passable
50	<001>	648 (1,7)	Bonne
51,9	<001>	629 (4); 626,2 (2,8); 626 (3)	Bonne
52,3	<001>	624,3 (3,5); 624,7 (4,5); 628,2 (4); 626 (4)	Passable
52,7	<001>	625,7 (2,5); 628,6 (3); 628,4 (4,5); 623,3 (2,5) 625 (2,5)	Bonne
53	<001>	621,2 (3); 621 (2)	Bonne

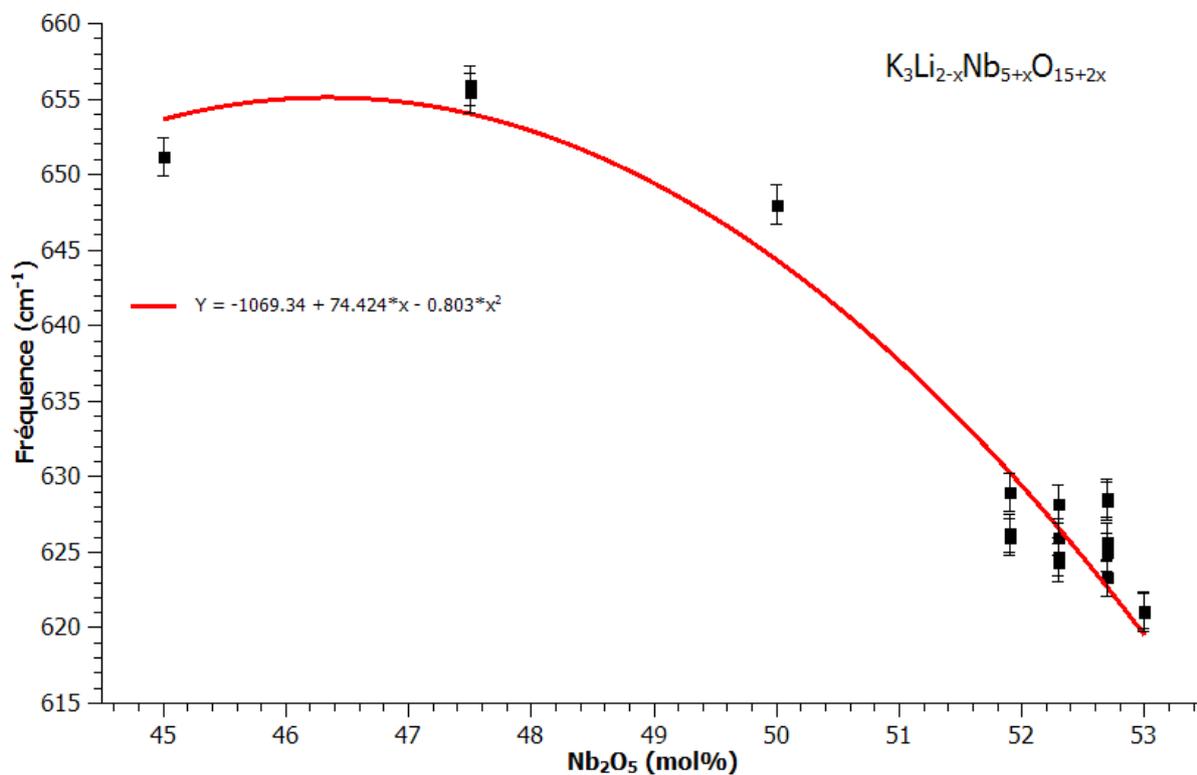
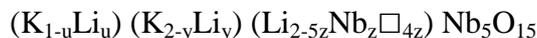


Fig III.19 : Evolution de la fréquence du mode ν_2 en fonction de la concentration en Nb₂O₅

Ce décalage de la bande correspondant au 2^{ème} mode de vibration interne (ν_2) peut être relié à l'évolution du désordre engendré dans la structure, à partir de la composition stoechiométrique $K_3Li_2Nb_5O_{15}$, par modification de celui ci et décrit par Abrahams et coll. *[Abr-1971]* selon la formule suivante:



Cette formule correspond à la formation d'antisites de lithium (Li) dans les sites K^+ (A1 et A2), d'antisites de niobium (Nb) dans les sites Li^+ (C) et d'un sous réseau de niobium totalement occupé, la compensation de charges s'effectuant par création de lacunes (\square) dans les sites C. La **figure III.20** montre l'augmentation de la concentration calculée pour les antisites Li et Nb ainsi que celle des lacunes en fonction de l'augmentation de la concentration en niobium (x). On constate que quand le taux de niobium augmente, la concentration en lithium diminue et celle des défauts (antisites et lacunes) augmente rapidement, ce qui a pour effet d'augmenter le désordre, mais aussi vraisemblablement de diminuer les contraintes de compression sur les octaèdres de niobium avec pour résultat une augmentation du décalage de ν_2 vers les basses fréquences comme indiqué par la **figure III.19**.

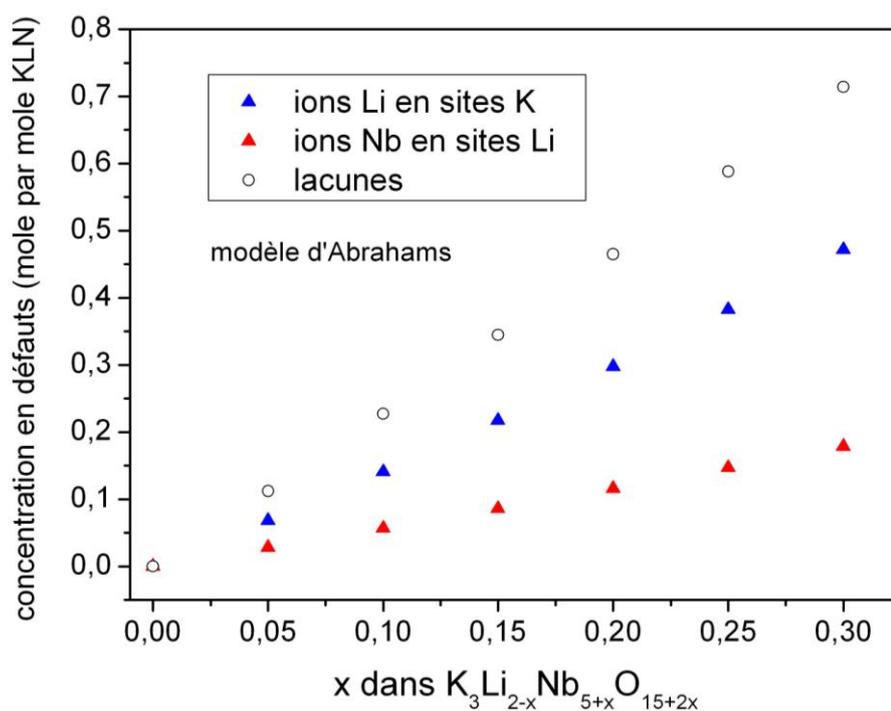


Fig III.20 : Evolution des concentrations de défauts avec la concentration en niobium selon le modèle d'Abrahams et coll.

Un deuxième modèle de structure de défauts intrinsèques a été proposé par Peter et coll. *{Pet-2008}* qui suggèrent une autre formule :



Selon ces auteurs, le sous-réseau de niobium est totalement rempli (comme dans le modèle d'Abrahams), le potassium est incapable d'occuper les sites C du lithium et les sites A1 et A2 ont des dimensions trop importantes pour les atomes de lithium. Il n'y a donc que création d'antisites de niobium dans les sites C de Li^+ et la compensation de charges s'effectue au travers de la création de lacunes à la fois dans les sites K^+ et dans les sites Li^+ . Ce modèle est en accord avec la diminution de l'énergie prédite par des calculs d'énergie de Madelung qui favorisent la formation de lacunes dans les sites K et Li. *{Yan-2004}*.

Le calcul des antisites Nb et des lacunes de ce modèle est montré dans la **figure III.21**. Pour une concentration en niobium donnée, on constate que la concentration des défauts est inférieure à celle donnée par le modèle d'Abrahams et coll.

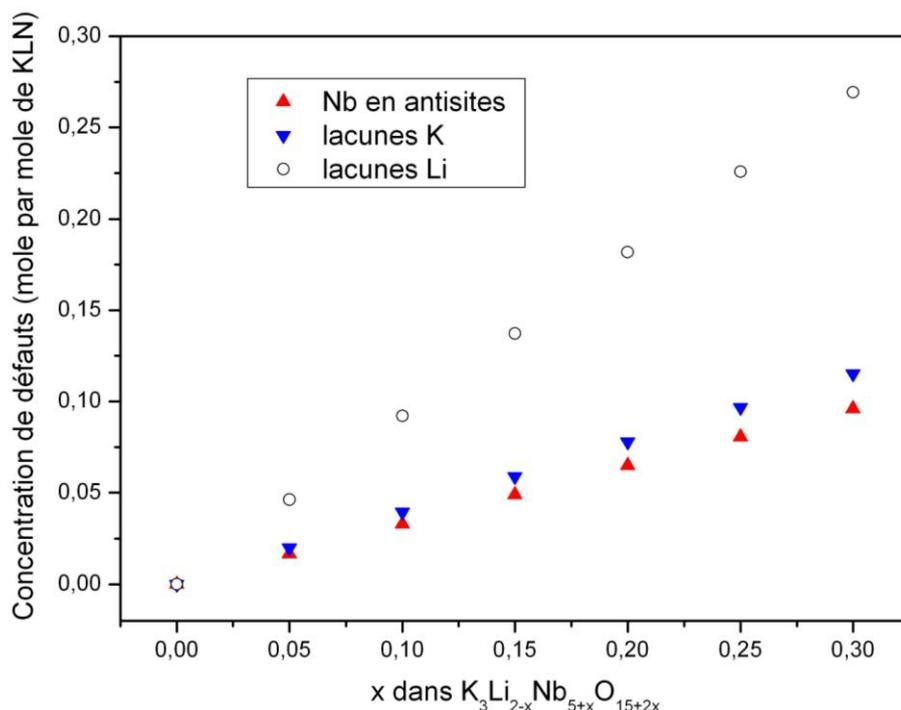


Fig III.21: Evolution des concentrations de défauts avec la concentration en niobium selon le modèle de Peter et coll.

III.3.d – Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX)

1/ Validation d'un modèle de structure de défauts

Pour l'acquisition des données utilisées pour les affinements structuraux nous avons utilisé un diffractomètre quatre cercles haute résolution décrit au chapitre II. Les mesures ont été effectuées dans un domaine angulaire allant de 2 à 30° avec un mode de balayage ω -2 θ . Les intensités diffractées par un monocristal de dimensions (0,3 x 0,2 x 0,2 mm³) sont ensuite corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation et d'absorption.

Pour chaque composition, la structure cristalline a été résolue par les méthodes directes dans le groupe d'espace P4bm du système quadratique. L'affinement des paramètres structuraux a été effectué à l'aide du programme Shelx *{She-1997}*. L'affinement est contrôlé par le facteur de confiance:

$$R_1 = \frac{\sum \|F_o\| - |F_c|}{\sum \frac{1}{K} |F_o|}$$

Ce facteur converge après quelques cycles d'affinement avec des facteurs d'agitation thermique atomique isotrope. La structure définitive est alors obtenue après l'affinement des coordonnées atomiques et des coefficients d'agitation thermique anisotrope.

Nous avons ainsi caractérisé quatre fibres cristallines correspondant aux compositions $x = 0,19; 0,23; 0,27$ et $0,3$. Le logiciel ne pouvant pas calculer le nombre de lacunes qui se trouvent dans ce type de structure, nous nous sommes appuyés sur les deux modèles théoriques de Peter et coll. *{Pet-2008}* et Abrahams et coll. *{Abr-1971}* pour fixer d'une part, les concentrations des lacunes et d'autre part pour déterminer quel modèle est le plus proche de la réalité.

- Modèle de Peter et coll.

Dans ce modèle, il a été nécessaire de fixer, pour chaque composition, le nombre de lacunes se trouvant en sites Li (sites C) aux valeurs obtenues dans la **figure III.21**. Les valeurs obtenues pour les lacunes en site K, le taux d'antisites Nb et le taux en lithium, en se

basant sur le modèle de structure de défauts proposé et la résolution de la structure sont rassemblées dans le **tableau III.11** (**Figure III.22**).

Tableau III.11: Occupation des sites cationiques et évolution de la composition des fibres de KLN (modèle de Peter et coll.)

x dans $K_3Li_{2-x}Nb_{5+x}O_{15+2x}$	lacunes en sites K	K	Li	antisites Nb	Formule expérimentale	Formule théorique
0,19	0,222	0,778	0,782	0,043	$K_{2.77}Li_{1.56}Nb_{5.08}O_{15}$	$K_{2.92}Li_{1.76}Nb_{5.01}O_{15}$
0,23	0,353	0,647	0,726	0,066	$K_{2.64}Li_{1.45}Nb_{5.13}O_{15}$	$K_{2.91}Li_{1.71}Nb_{5.07}O_{15}$
0,27	0,348	0,652	0,669	0,087	$K_{2.65}Li_{1.34}Nb_{5.17}O_{15}$	$K_{2.89}Li_{1.67}Nb_{5.08}O_{15}$
0,3	0,333	0,667	0,649	0,082	$K_{2.66}Li_{1.3}Nb_{5.16}O_{15}$	$K_{2.88}Li_{1.63}Nb_{5.09}O_{15}$

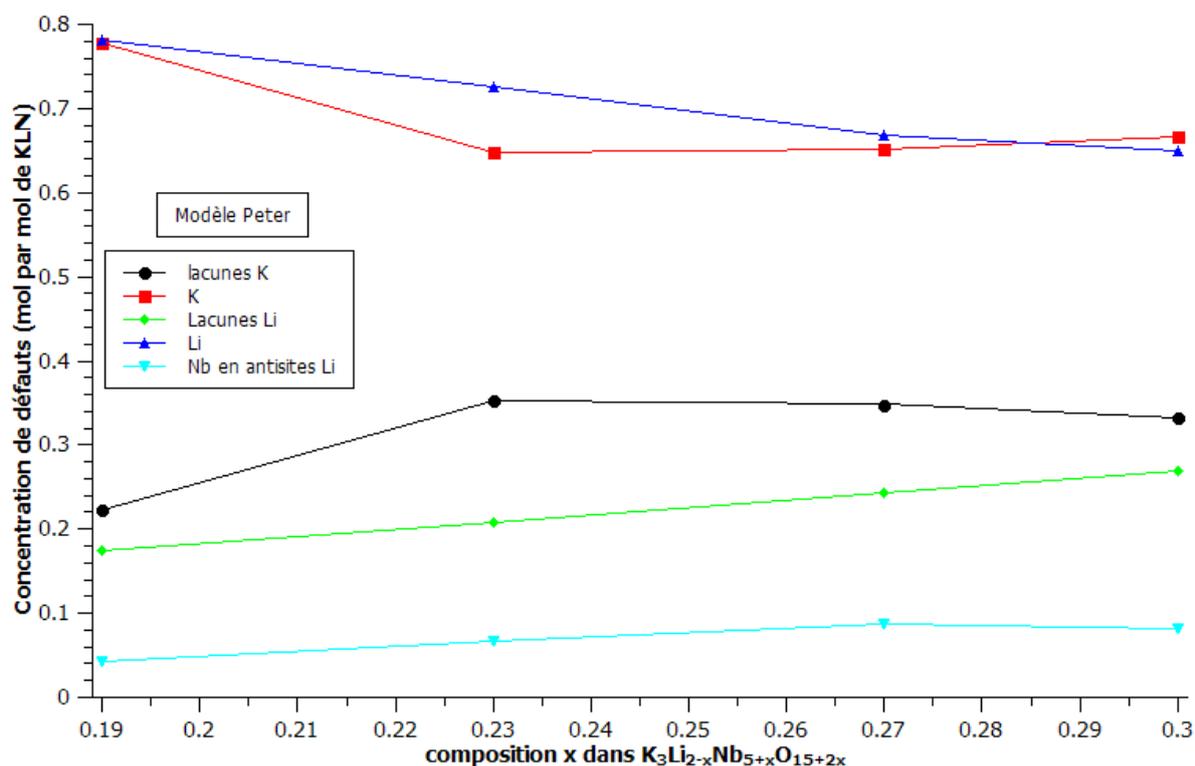


Fig III.22: Evolution des taux d'occupation des sites cationiques des fibres de KLN obtenues dans ce travail (modèle de Peter et coll.)

Nous remarquons que lorsque la valeur de x augmente, le nombre de lacunes dans les sites K augmente entre $x = 0,19$ et $0,23$ jusqu'à une valeur de 35,3%. Cette valeur est très supérieure aux valeurs données par le modèle de Peter et coll. Elle pourrait être une valeur

maximale pour la structure de KLN, ce qui signifie que pour des valeurs de x entre 0,27 et 0,3, le nombre de lacunes reste pratiquement stable. Le taux de potassium ((K) = 100% – taux de lacunes) diminue jusqu'à une valeur de 64,7% pour $x = 0,23$ puis ré-augmente faiblement pour des valeurs de x entre 0,27 et 0,3. Par contre, le taux de lithium (Li) diminue progressivement en augmentant la valeur de x , et le taux de niobium ((Nb) = 100% - Li – taux de lacunes) augmente de 4,3% pour $x = 0,19$ jusqu'à 8,7% pour $x = 0,27$.

- Modèle d'Abrahams et coll.

Là encore, nous avons fixé le nombre des lacunes se trouvant en sites Li (C) aux valeurs de la **figure III.20**. Le **tableau III.12** et la **figure III.23** résument les résultats obtenus pour les taux de potassium et niobium, d'antisites lithium et niobium dans les fibres de KLN obtenues. Les valeurs sont obtenues par application du modèle aux résultats d'affinement de structure.

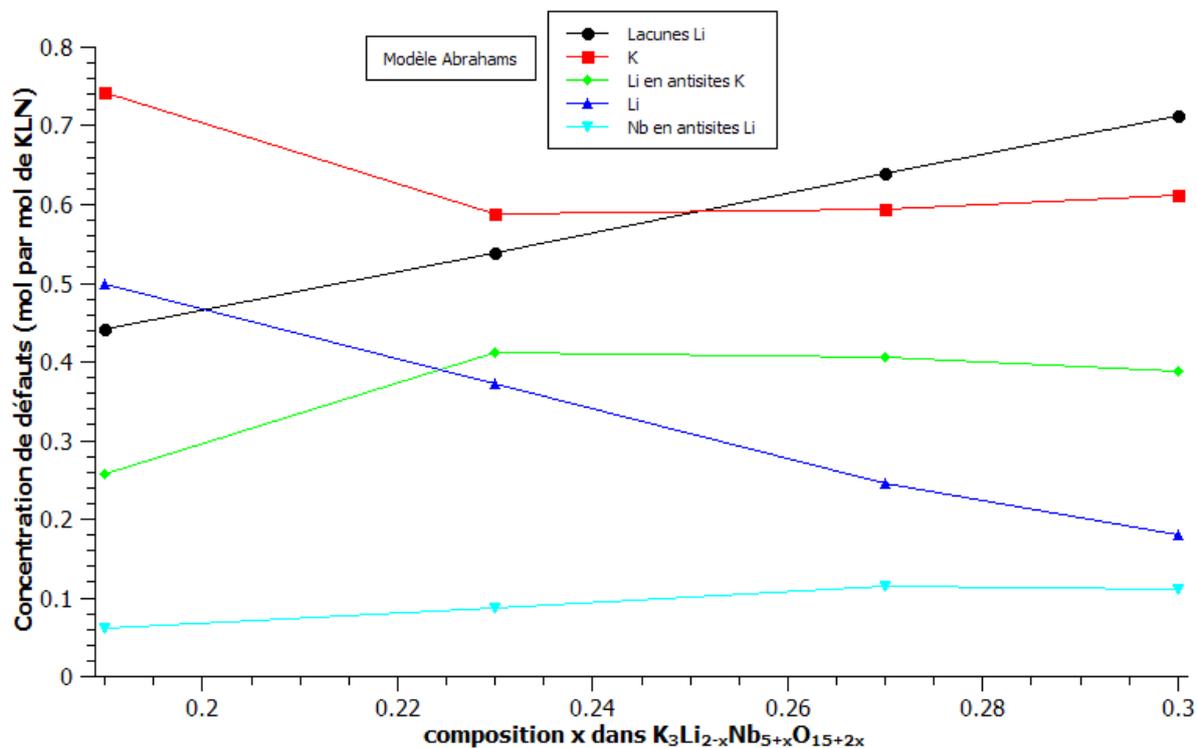
Tableau III.12: Occupation des sites cationiques et évolution de la composition des fibres de KLN (modèle d'Abrahams et coll.)

x	K	antisites Li	Li	antisites Nb	Formule expérimentale	Formule théorique
0,19	0,742	0,258	0,499	0,061	$K_{2,74}Li_{1,25}Nb_{5,12}O_{15}$	$K_{2,92}Li_{1,76}Nb_{5,01}O_{15}$
0,23	0,589	0,411	0,372	0,088	$K_{2,59}Li_{1,15}Nb_{5,17}O_{15}$	$K_{2,91}Li_{1,71}Nb_{5,07}O_{15}$
0,27	0,595	0,405	0,245	0,115	$K_{2,59}Li_{0,89}Nb_{5,23}O_{15}$	$K_{2,89}Li_{1,67}Nb_{5,08}O_{15}$
0,3	0,612	0,388	0,18	0,11	$K_{2,61}Li_{0,75}Nb_{5,22}O_{15}$	$K_{2,88}Li_{1,63}Nb_{5,09}O_{15}$

Nous remarquons que l'évolution des taux selon le modèle d'Abrahams et coll. est relativement similaire à celle obtenue avec le modèle de Peter et coll. Lorsque la valeur de x augmente, le taux de lithium (Li) diminue progressivement en augmentant la valeur x et le taux de niobium ((Nb) = 100% - Li - Nb de lacunes) augmente de 6,1% pour $x = 0,19$ jusqu'à une valeur maximale 11% pour $x = 0,27$. Le taux de potassium (K) diminue brusquement entre $x = 0,19$ et 0,23 jusqu'à une valeur de 58,9%, puis augmente très faiblement jusqu'à 61,2% pour $x = 0,3$. Le taux de lithium dans les sites K (A1 et A2) double entre $x = 0,19$ et 0,23 où il atteint une valeur de 41,1%, puis il diminue.

En comparant les valeurs des deux modèles, on remarque que le modèle proposé par Peter et coll. est plus proche de la valeur théorique calculée à partir de la composition du liquide de départ utilisé pour la croissance que celui proposé par Abrahams et coll.

Néanmoins, les deux modèles restent loin de définir, d'une manière exacte, le comportement de la structure en changeant sa composition. Il faut également tenir compte d'une possible volatilisation initiale d'oxyde de lithium et/ou de potassium, modifiant la composition théorique à prendre en compte.



III.23: Evolution des taux d'occupation des sites cationiques des fibres de KLN obtenues dans ce travail (modèle Abrahams)

2/ Paramètres de maille des fibres étudiées

Les valeurs des paramètres de maille des fibres cristallines de KLN élaborées précédemment sont rassemblées dans le **tableau III.13**. Elles diffèrent significativement de celles données dans la littérature. D'après Scott et coll. {Sco-1970}, le paramètre a de la maille augmente avec la teneur de niobium entre 50 et 53 mol% de Nb_2O_5 en même temps que le paramètre c diminue. Cette tendance est retrouvée dans notre étude mais avec des fluctuations de valeurs beaucoup plus importantes. De manière générale, les valeurs du paramètre de maille c du **tableau III.13** sont inférieures (d'environ 0,03 Å) à celles données par Scott et coll. tandis que les valeurs du paramètre a sont supérieures (d'environ 0,005 à 0,02 Å selon les cas). Globalement, ces résultats sont cohérents avec les travaux antérieurs

(voir chapitre I) avec des écarts faibles sur le paramètre a et plus sensibles sur le paramètre c (de l'ordre de 0,03 Å).

Tableau III.13 Evolution des paramètres de maille des fibres de KLN obtenues dans ce travail

mol% Nb ₂ O ₅	a (Å)	c (Å)	Volume de la maille (Å ³)
50	12,570(1)	4,009(1)	633,442 (73)
51,9	12,5684(4)	4,0116(1)	633,691 (32)
52,3	12,5959(5)	3,9648(2)	629,042 (47)
52,7	12,5780(5)	3,9609(5)	626,638 (08)
53	12,5887(4)	3,9650(2)	628,355 (42)

III.3.e – Spectroscopie Raman en fonction de la température

Une étude en température de la diffusion Raman a été effectuée sur les échantillons de KLN de composition $x=0.19, 0.23, 0.27$ et 0.3 dans la gamme de température $25 - 550^{\circ}\text{C}$. Les **figures III.24 à III.27** montrent l'évolution en 3D des spectres Raman en fonction de la température (polarisation parallèle à l'axe de la fibre; illumination et observation selon la verticale). Nous voyons que quand la température augmente, les bandes des spectres s'élargissent progressivement et deviennent de moins en moins bien définies.

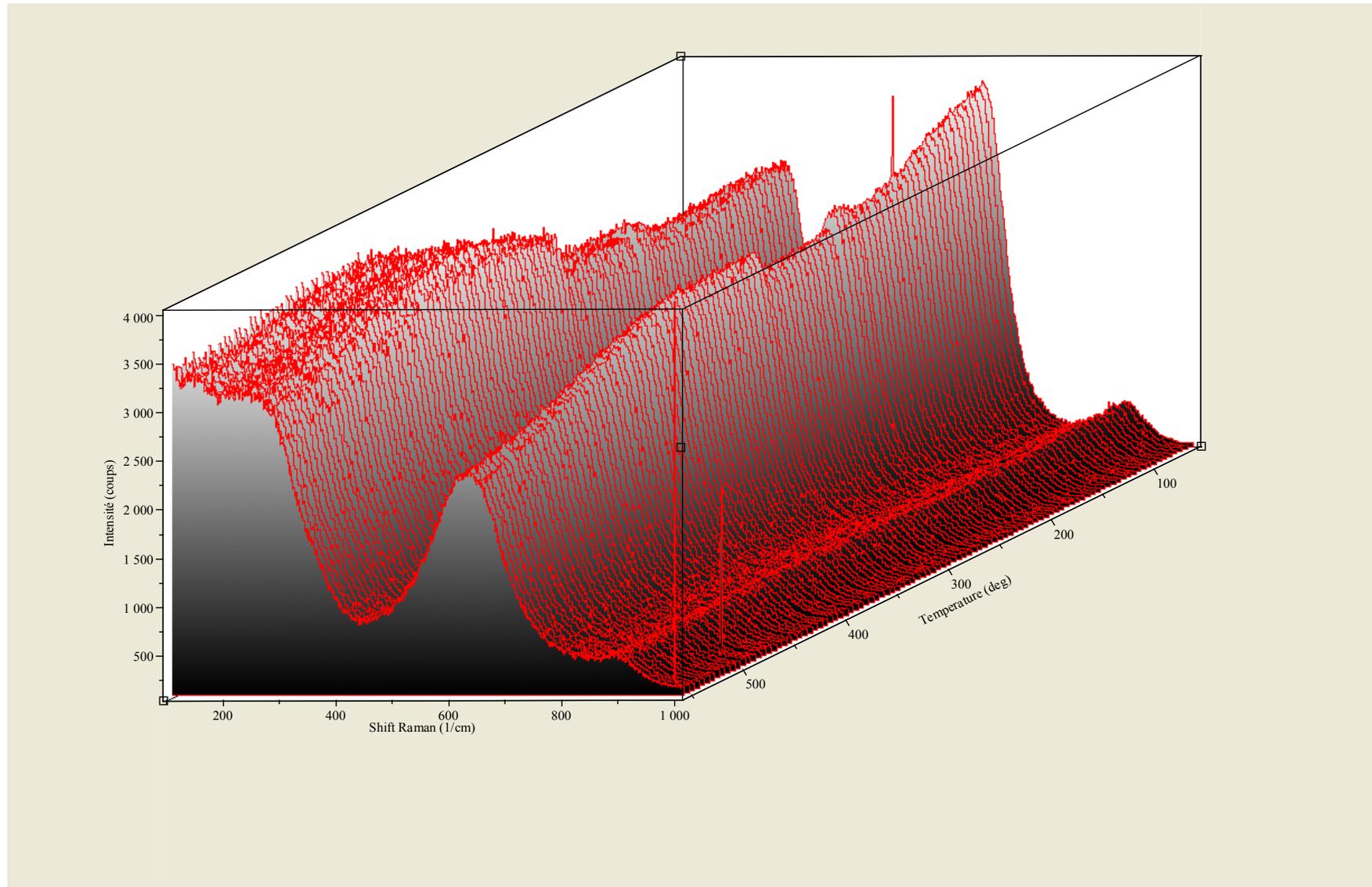


Figure III.24: Evolution du spectre Raman en fonction de la température pour une fibre de KLN de composition 30 mol% K_2O , 51,9 mol% Nb_2O_5 ($x = 0,19$)

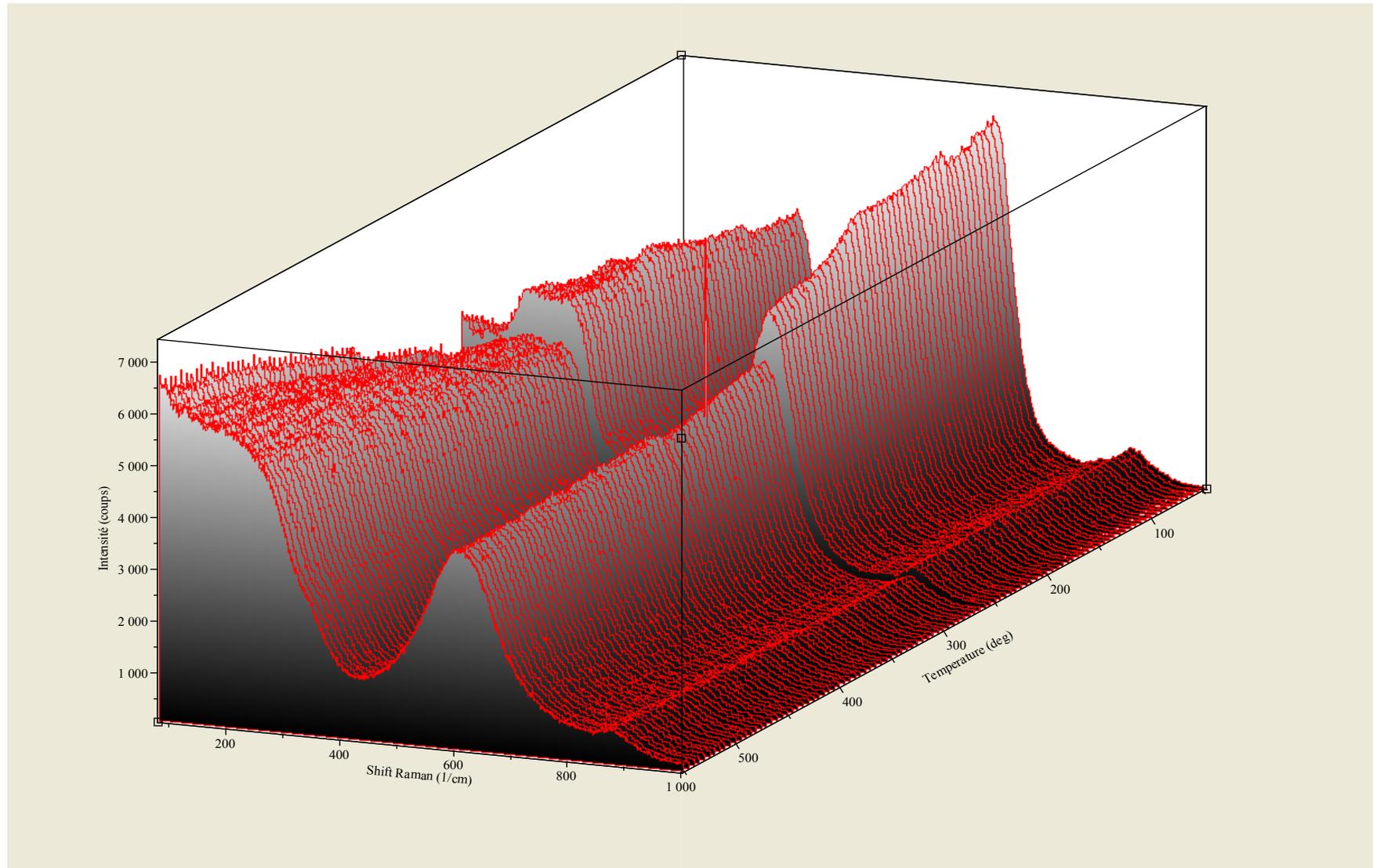


Figure III.25: Evolution du spectre Raman en fonction de la température pour une fibre de KLN de composition 30 mol% K_2O , 52,3 mol% Nb_2O_5 ($x = 0,23$)

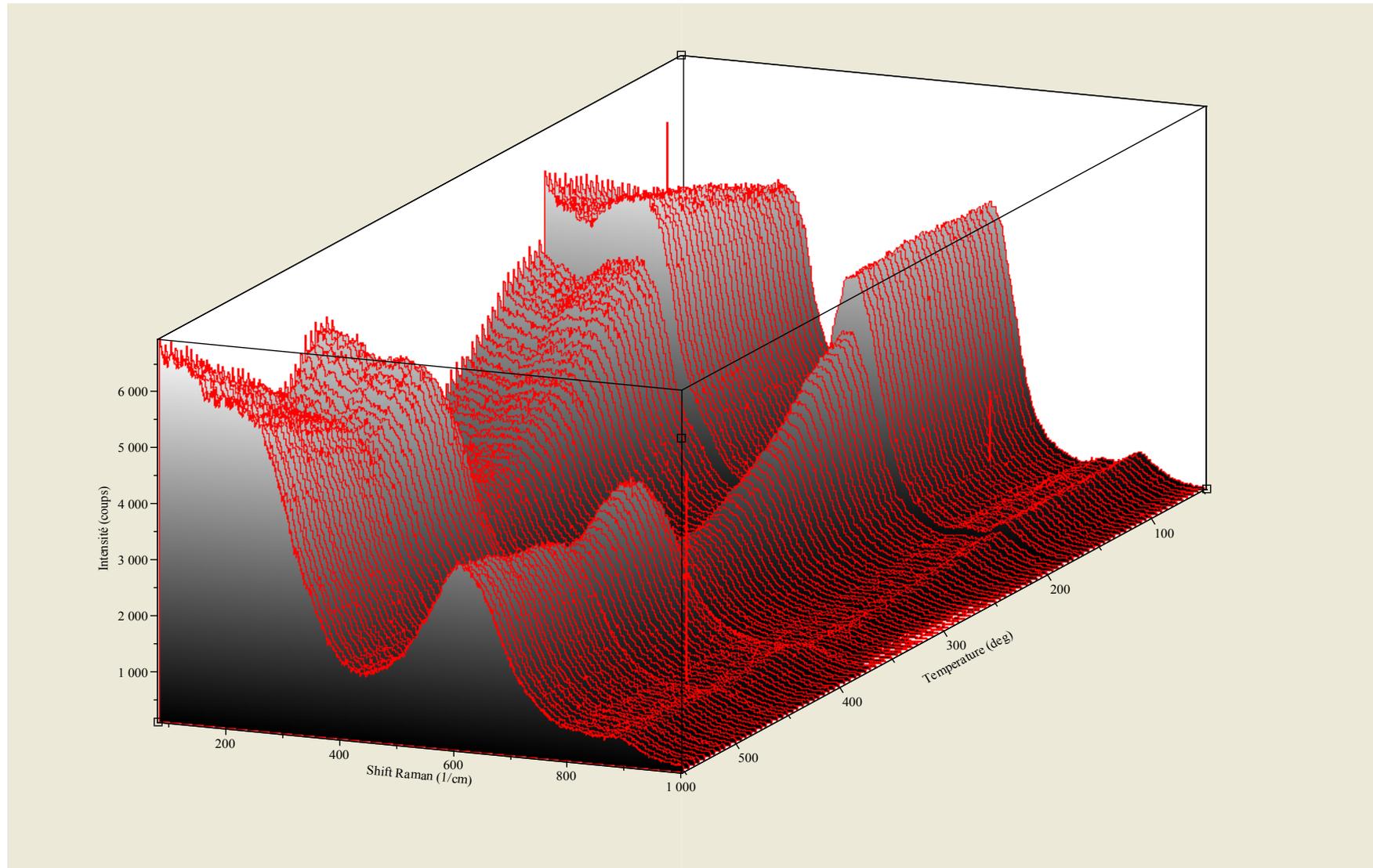


Figure III.26: Evolution du spectre Raman en fonction de la température pour une fibre de KLN de composition 30 mol% K_2O , 52,7 mol% Nb_2O_5 ($x = 0,27$)

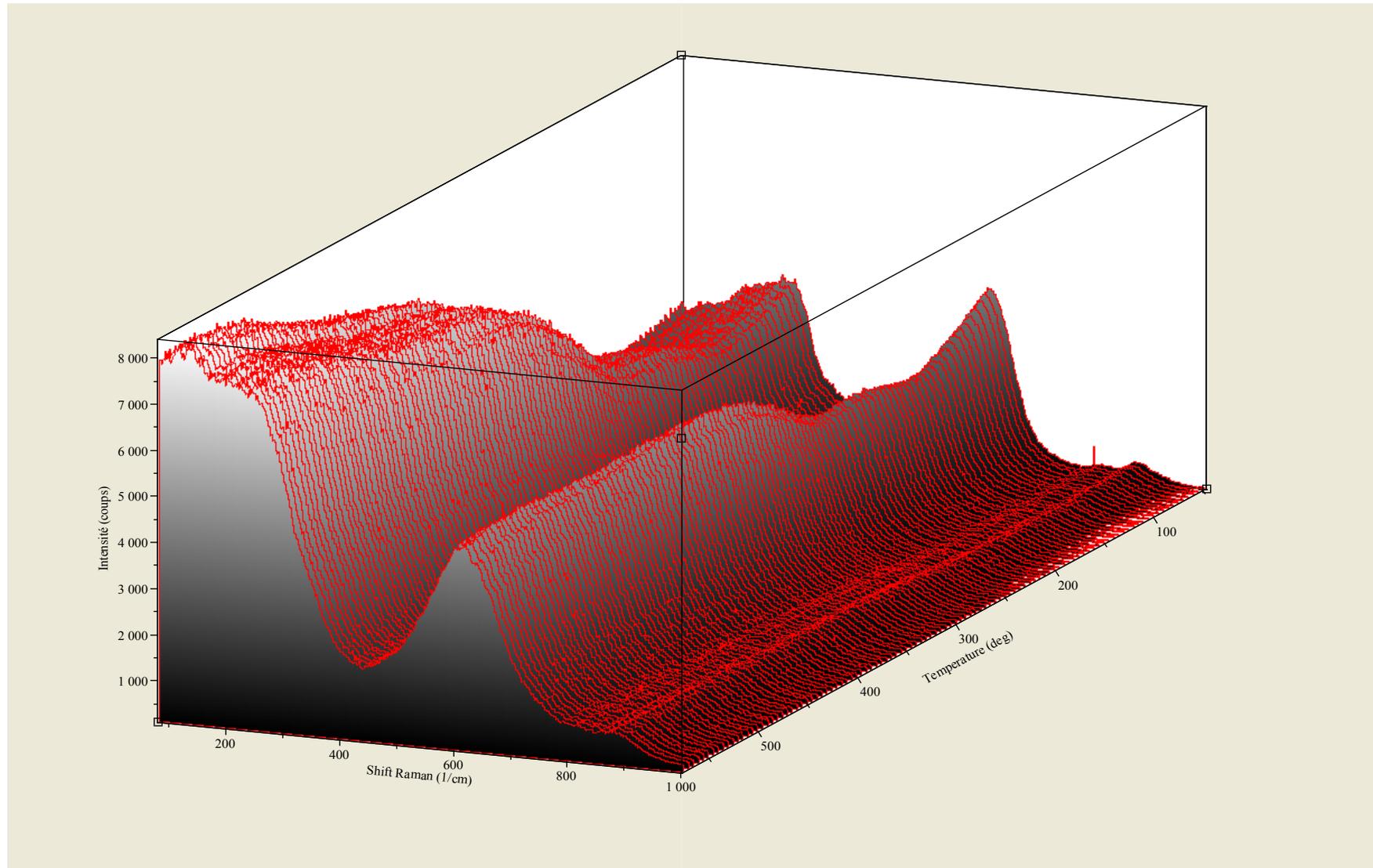


Figure III.27: Evolution du spectre Raman en fonction de la température pour une fibre de KLN de composition 30 mol% K_2O , 53 mol% Nb_2O_5 ($x = 0,3$)

Dans ces spectres, nous remarquons cinq phénomènes marquants:

- L'intensité globale des spectres décroît progressivement avec l'augmentation de la température et notamment au dessus de 400°C. A noter qu'à une certaine température (qui est fonction de l'échantillon), une chute de l'intensité globale du spectre est observée du fait d'un possible amincissement de la fibre lié à des phénomènes de dilatation.
- La partie basse fréquence (100 – 400 cm^{-1}) des spectres présente une évolution particulière de son intensité. Au début, elle reste quasiment constante pour une température inférieure à 150°C (adsorption d'eau en surface due à l'humidité atmosphérique, puis évaporation) puis elle augmente.
- L'intensité et la position du mode intense vers 650 cm^{-1} décroissent de façon notable lorsque la température augmente.
- La bande correspondant au 1^{er} mode de vibration (ν_1) et qui se trouve autour de 820 cm^{-1} diminue progressivement avec la température et subit un décalage vers les basses fréquences.
- Les deux bandes entre 820 et 870 cm^{-1} subissent un décalage et se rapprochent l'une de l'autre jusqu'à ne faire qu'une à haute température.

En comparant les spectres entre 25 et 550°C pour tous les échantillons, nous remarquons qu'il n'y a pas, en dehors des remarques précédentes, de changements notables. Dans le domaine des basses fréquences, il n'y a pas apparemment disparition ou atténuation de pics au passage de la transition ferro-paraélectrique (entre 400 et 530 °C (*{Sco-1970}*)). Cependant, nous n'avons pas effectué d'expériences spécifiques destinées à la mettre en évidence, mais nos observations sont en accord avec celles de Siapkak et Clarke *{Cla-1975}* et Fortin *{For-1996}* concernant leurs échantillons éloignés de la stoechiométrie (excès de Nb). D'après Siapkak et Clarke, l'augmentation de l'intensité des pics basses fréquences ne peut pas être uniquement attribuée à la contribution Bose-Einstein, car l'intensité des modes de vibration $A_1(z)$ (basses fréquences) diminue au dessus de la température de Curie comme le nécessite les règles de sélection pour les modes A_1 dans la phase paraélectrique.

Nous utiliserons par la suite des spectres 2D pour bien montrer les phénomènes de décalage, l'augmentation de la largeur à mi-hauteur et la diminution de l'intensité globale. La **figure III.28** montre la forte évolution du spectre Raman d'une fibre de KLN ($x=0,19$) en faisant varier la température entre 50 et 550°C. La bande à basses fréquences augmente avec

la température et atteint un maximum à partir d'une température de 500°C. L'intensité de la bande du 2^{ème} mode de vibration interne (ν_2) entre 600 et 650 cm^{-1} diminue d'une façon brutale avec la température et sa largeur devient de plus en plus importante. Les épaulements entre 300 et 525 cm^{-1} disparaissent une fois que la température atteinte est environ 300°C.

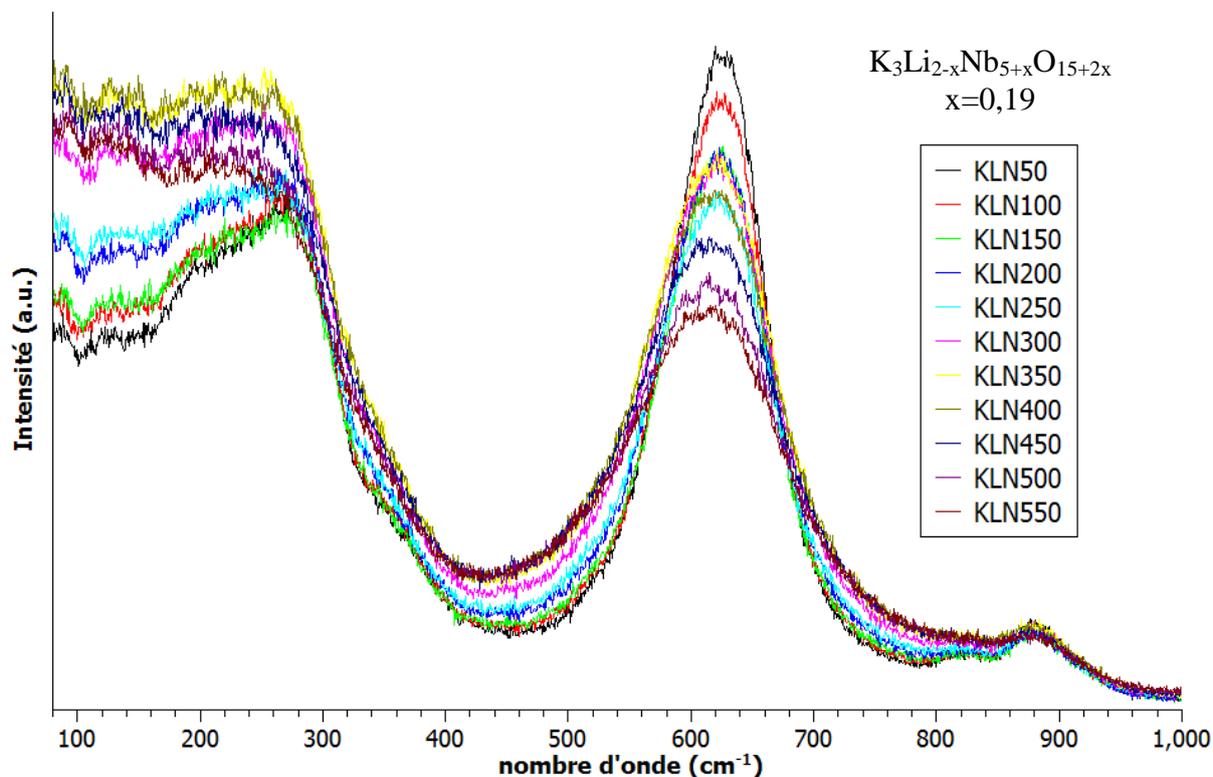


Fig III.28 : Evolution du spectre de diffusion Raman en fonction de la température pour une fibre de KLN de composition $x = 0,19$

La **figure III.29** montre la variation des bandes du spectre de diffusion Raman d'une manière plus précise. La bande à basses fréquences augmente avec la température. Ensuite, la position de la bande correspondant au 2^{ème} mode de vibration interne ν_2 vers 650 cm^{-1} diminue progressivement avec la température et subit un décalage vers les basses fréquences alors que sa largeur à mi-hauteur augmente au fur et à mesure avec la température. Ce décalage et cet élargissement sont attribués au désordre cristallin qui augmente lorsque la température augmente. Enfin, les deux bandes à hautes fréquences (au dessus de 800 cm^{-1}) se rapprochent et ne forment plus qu'une seule bande large mais de faible intensité quand la température passe de 50°C à 550°C.

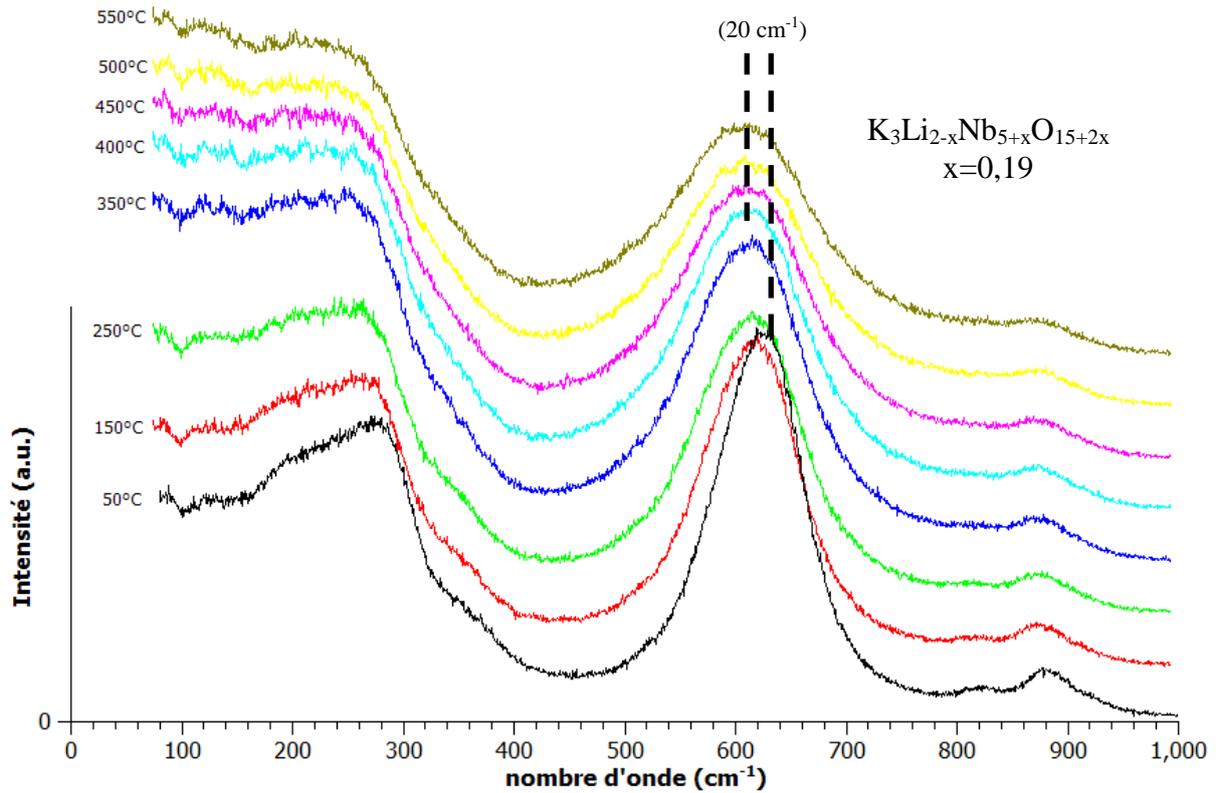


Fig III.29: Evolution détaillée de l'allure du spectre Raman en fonction de la température pour une fibre de KLN de composition $x=0,19$

III.4 – Conclusion

Dans ce travail sur KLN, nous avons tout d'abord, étudié le diagramme de phases du système ternaire $\text{K}_2\text{O}-\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5$. Il apparaît être plus complexe que celui donné dans les travaux précédents. A partir du tracé de deux coupes isopléthiques $Y = 2X - 50$ et $X = 50$ et des résultats précédemment obtenus au laboratoire, nous avons proposé une interprétation des équilibres entre phases mettant en évidence l'existence d'une nappe étroite de cristallisation du composé stoechiométrique $\text{K}_3\text{Li}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ et de trois nouvelles réactions invariantes ternaires : deux de type péritectique transitoire (T2 et T3) et une de type péritectoïde (P). Les trois réactions invariantes : eutectique ternaire (E), péritexie ternaire transitoire (T1) et eutectoïde ternaire (E1), mises en évidence dans des études antérieures, ont été confirmées. A température ambiante, le diagramme des équilibres solide-solide a été établi par diffraction des rayons X dans les trois coupes isopléthiques : $Y = 2X - 50$, $X = 50$ et $Y = 92,5 - X$.

Dans une deuxième partie, des fibres cristallines de KLN, de différentes concentrations en niobium comprises entre 45 et 53 mol% et d'une teneur en potassium de 30

mol%, ont été élaborées à l'aide de la méthode de la micro-goutte pendante (μ -PD). Les fibres cristallines obtenues par cette technique montrent qu'elle est tout à fait appropriée à l'élaboration de cristaux homogènes en composition et de bonne qualité cristalline. La principale difficulté du tirage est l'obtention de fibres convenablement orientées selon l'axe a , ce qui n'a pas été le cas durant cette étude. La principale cause identifiée des désorientations observées se trouve dans un mauvais alignement du germe et du capillaire, KLN y étant très sensible.

Des mesures de diffraction X et d'affinement de structure ont permis de montrer que les modèles de défaut de structure proposés dans la bibliographie ne rendent compte qu'en partie des résultats expérimentaux et de la structure réelle du matériau.

Les mesures de spectroscopie Raman ont montré que les fibres obtenues sont homogènes en composition sur toute la longueur. Nous avons également observé la forte dépendance des spectres de diffusion Raman avec la concentration en niobium, notamment celle du pic correspondant au mode interne de vibration ν_2 . La résolution de ces spectres diminue en augmentant la quantité de niobium. Cette diminution de résolution est accompagnée par une diminution de fréquence et un élargissement du pic principal situé à 650 cm^{-1} correspondant au mode de vibration interne ν_2 . De plus, nous avons remarqué des phénomènes un peu similaires, mais d'origines différentes, en augmentant la température : diminution de la résolution des spectres, élargissements et décalages des pics. Par contre, nous n'avons détecté aucun signal concernant la transition ferro-parélectrique pour des températures inférieures à 550°C .

Références

{Abr-1971} Abrahams S.C., Jamieson P.B., Bernstein J.L., 1971; J. Chem. Phys. 54, 2355

{Cla-1975} R. Clarke and D. Siapkas, J. Phys. C: Solid State Phys., 8 (1975)

{Coc-2005} M.Cochez, M. Ferriol, L. Poppl, K. Polgar, A. Peter, J. All, Comp. 386 (2005) 238-245

{Fer-2009} M. Ferriol, M. Cochez, M. Aillerie, J. Cryst. Growth, 311 (2009) 4343-4349

{For-1996} W. Fortin, Thèse de Doctorat, Université de Metz, Metz, France, 1996

{Ouw-1996} M. Ouwerkerk, US Patent no. 5,562,768, 1996

{Pet-2008} A. Peter, I. Hajdara, K. Lengyel, G. Dravecz, L. Kovacs, M. Toth, Journal of Alloys and Compounds 463 (2008) 398-402

{Rei-1958} A. Reisman, F. Holtzberg, J. Am. Chem. Soc., 80 (1958)

{Sco-1970} B. A. Scott, E. A. Giess, B. L. Olson, G. Burns, A. W. Smith, and D. F. O'Kane, Mat. Res. Bull. 5, 47 (1970)

{She-1997} Sheldrick, G. M. (1997). SHELXS97 and SHELXL97. Université de Göttingen, Germany

{Yan-2004} C.Y. Yang, J.H. Lee, J.J. Kim, S.H. Cho, H.Y. Lee., J. Electroceram., 13 (2004) 847

Chapitre IV

Fluoroborate de calcium

Actuellement, l'intérêt pour des sources laser tout solide compactes émettant dans l'ultra-violet ne cesse de s'accroître, du fait de leurs nombreuses applications : photolithographie, marquage, micro-usinage, découpe, chirurgie.... De tels lasers seront amenés à remplacer les lasers excimères. Aujourd'hui, la seule voie possible pour générer une lumière laser ultraviolette à partir d'un cristal consiste à utiliser une source proche-infrarouge et procéder par conversion de fréquence.

Dans ce but, la recherche s'oriente vers les cristaux de la famille des borates possédant des propriétés non-linéaires (cristaux non centrosymétriques). Parmi ceux-ci, le fluoroborate de calcium, $\text{Ca}_5(\text{BO}_3)_3\text{F}$ (CBF) est particulièrement intéressant car il est non hygroscopique et chimiquement stable.

Dans un premier temps, nous présenterons la croissance cristalline des fibres de CBF à partir d'un flux de LiF et l'optimisation des paramètres de croissance qui nous a permis d'obtenir **pour la 1ère fois** une fibre cristalline de CBF.

Les fibres obtenues ont été caractérisées par spectroscopie Raman et microsonde EDX afin de préciser leur homogénéité, leur qualité cristalline et optique.

Dans un deuxième temps, nous présenterons les résultats de notre étude sur les équilibres entre phases du système ternaire $\text{CaO-B}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2$. La diffraction des rayons X et l'analyse thermique différentielle nous ont aidé à comprendre le comportement de CBF dont la fusion est non congruente à travers une réaction péritectique.

IV.1 – Croissance des fibres cristallines

La croissance de CBF sous forme de fibres monocristallines n'ayant jamais été réalisée à notre connaissance, il a été nécessaire d'optimiser les conditions de croissance (vitesse de tirage, gradients thermiques, température.....).

IV.1.a – Caractérisation des céramiques

Après réactions des différents composés par traitement thermique, la poudre frittée a été caractérisée par diffraction des rayons X et analyse thermique différentielle. Les phases présentes sont alors identifiées.

1/ Diffraction des rayons X

Le spectre (**Fig IV.1**) de diffraction de rayons X indique que la phase obtenue est bien celle du fluoroborate de calcium. Néanmoins, quatre pics mineurs traduisent la présence d'impuretés non identifiées.

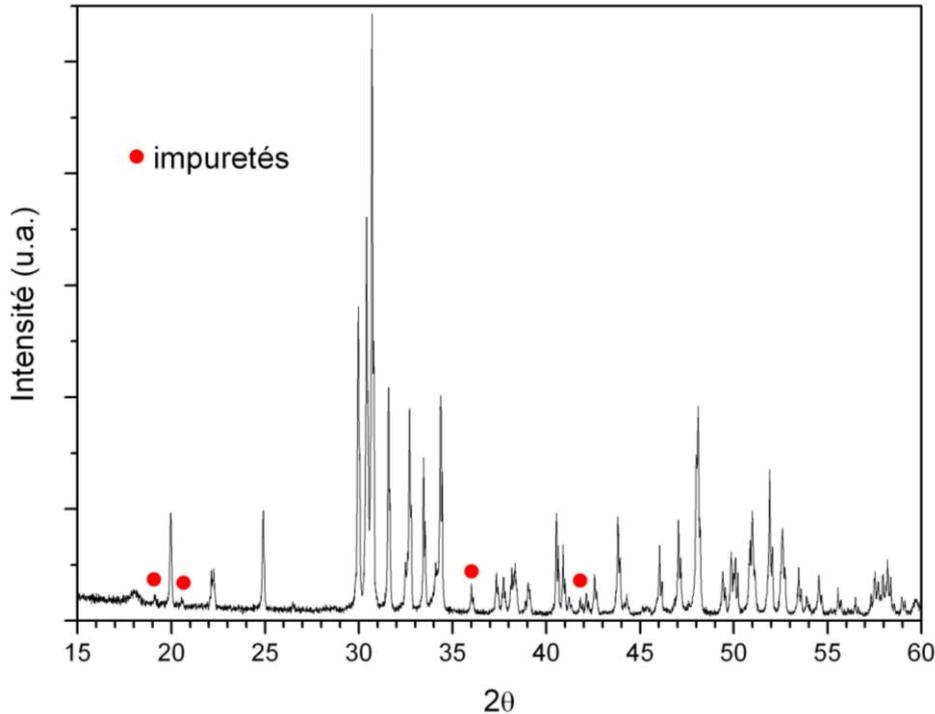


Fig IV.1: Spectre de diffraction des rayons X du composé $\text{Ca}_5(\text{BO}_3)_3\text{F}$

2/Analyse thermique différentielle

Afin de réaliser une analyse thermique différentielle sur les céramiques de fluoroborate de calcium $\text{Ca}_5(\text{BO}_3)_3\text{F}$, nous avons utilisé un programme en température (un cycle de montée à 1500°C et de descente à l'ambiante avec une vitesse de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$). Le **tableau IV.1** donne les points des différents accidents thermiques observés. Ces valeurs confirment bien le caractère non congruent de la fusion de CBF à la différence près que nous observons trois pics endothermiques au lieu des deux signalés dans la bibliographie *{Che-2006}* et *{Xu-2009}*.

Tableau IV.1: Analyse thermique différentielle du composé $\text{Ca}_5(\text{BO}_3)_3\text{F}$

Composé	Pic 1 ($^\circ\text{C}$)	Pic 2 ($^\circ\text{C}$)	Fin de fusion ($^\circ\text{C}$)
$\text{Ca}_5(\text{BO}_3)_3\text{F}$	1273	1368	1413

IV.1.b – Conditions initiales de croissance

La fusion de CBF étant non congruente, sa croissance ne peut se faire qu'à partir d'un flux. D'après des études antérieures [Xu-2009], le meilleur flux est le suivant : 70% CBF, 22,5% LiF et 7,5% B₂O₃, afin de limiter le phénomène d'évaporation de LiF [Xu-2008].

Les conditions de croissance utilisées sont les suivantes :

- Atmosphère: air,
- Germe: monocristal de fluoroborate de calcium (CBF) orienté selon l'axe c.
- vitesses de tirage comprises entre 0,05 et 0,15 mm.min⁻¹
- creusets en platine avec un capillaire de 0,7 mm de diamètre interne et 0,9 mm de diamètre externe
- température de croissance : d'environ 950 à 850°C.

IV.1.c – Résultats de croissance de CBF

La **figure IV.2** montre une fibre en cours de croissance par la méthode de la micro-goutte pendante.



Fig IV.2: Fibre de Ca₅(BO₃)₃F en cours de croissance

Plusieurs fibres de longueurs comprises entre 10 et 40 mm ont ainsi été obtenues (**Fig IV.3**). L'observation au microscope optique montre qu'elles ont une section presque circulaire (**Fig IV.4**).

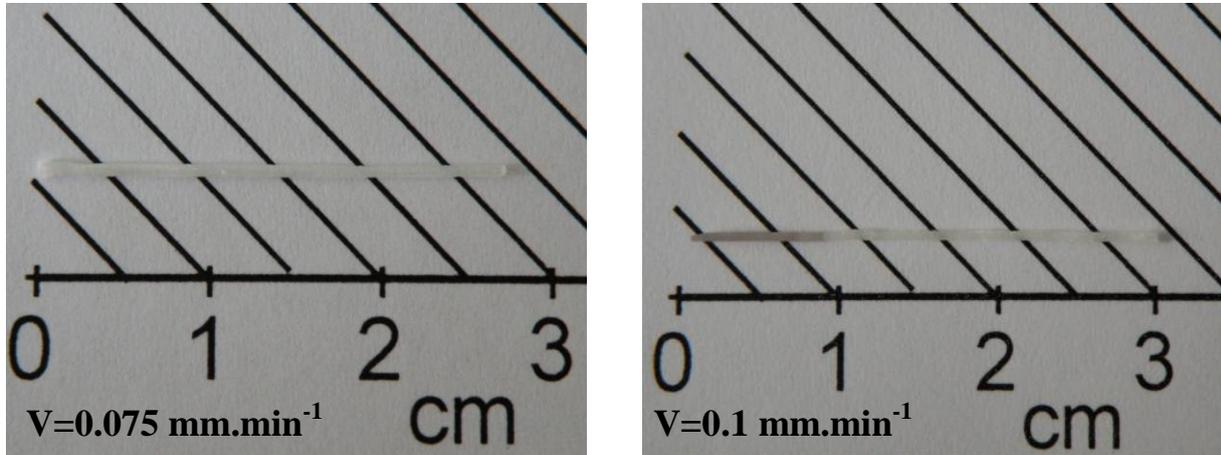


Fig IV.3: Exemples de fibres de $Ca_5(BO_3)_3F$ obtenues par la micro-goutte pendante



Fig IV.4: Section transversale d'une fibre de $Ca_5(BO_3)_3F$

Toujours par observation au microscope, nous avons également remarqué que lorsque la vitesse de tirage augmente de 0,05 à 0,15 $mm.min^{-1}$, le diamètre diminue de 0,87 à 0,45 mm et la surface devient de plus en plus irrégulière (**Fig IV.5**).

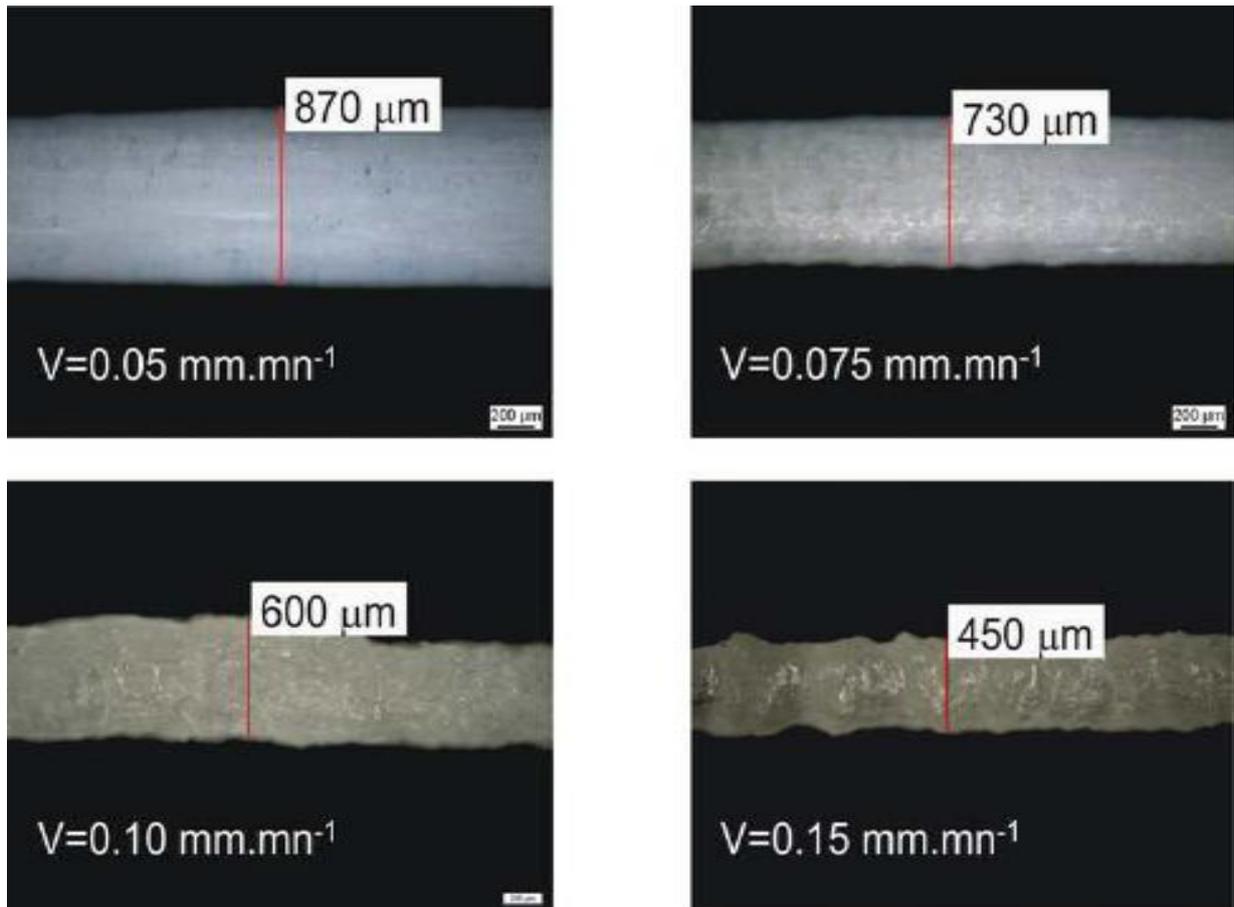


Fig IV.5: *Fibres de CBF obtenues à différentes vitesses de tirage (Gx50)*

Cette augmentation de diamètre est accompagnée d'une perte de transparence : les fibres apparaissent blanches et opaques. Durant toutes les expériences de croissance, le diamètre de la fibre est contrôlé par ajustement manuel de la température de chauffage du creuset. D'après l'étude du diagramme de phases CBF-LiF de Xu et al [\[Xu-2009\]](#), pour la composition de flux utilisée, lors de la croissance, la température doit diminuer progressivement à partir de 950 °C afin de maintenir l'équilibre solide-liquide. Dans notre cas, nous avons observé une différence de température entre le début et la fin du tirage d'environ 100°C.

Afin de comprendre les raisons de l'opacité des fibres obtenues aux plus faibles vitesses de tirage, elles ont été examinées par microscopie optique après inclusion dans de la résine époxy et polissage à cœur. La **figure IV.6** montre que les fibres présentent des défauts correspondant à des manques de matière organisés en canaux parallèles à l'axe de croissance.

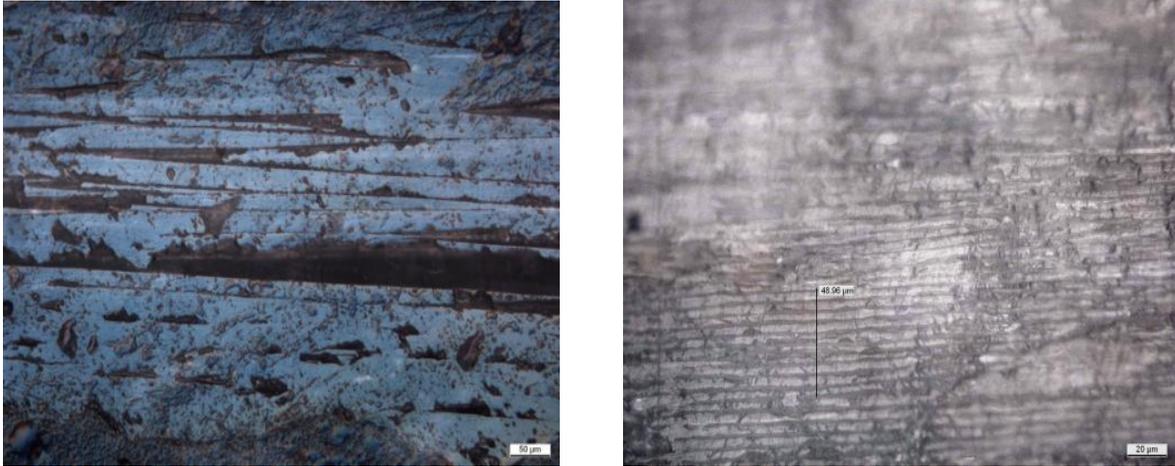


Fig IV.6: *Microstructure du cœur d'une fibre de CBF observée par microscopie optique*

Ces résultats ont été confirmés par microscopie électronique à balayage (**fig IV.7**) présence de canaux tout le long de la fibre dans le même sens de l'axe de tirage.

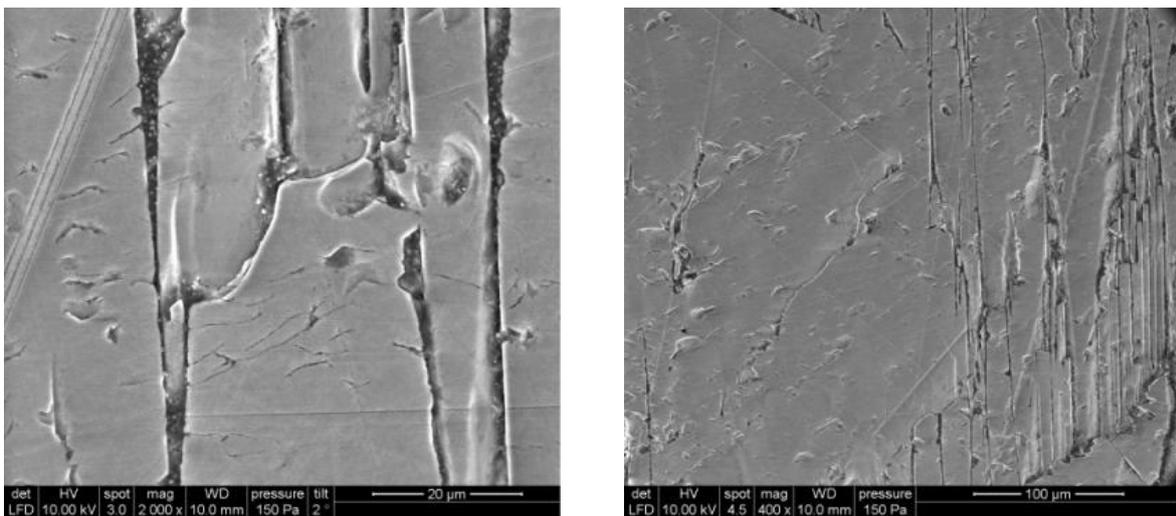


Fig IV.7: *Microstructure du cœur d'une fibre de CBF observée par microscopie électronique*

Les absences de matière mises en évidence peuvent être attribuées à la grande viscosité de la phase liquide liée à la présence de borates. En effet, dans un appareillage de croissance par la microgoutte pendante dont le creuset est chauffé par résistivité, le liquide fondu contenu dans le creuset et au niveau du ménisque (interface de cristallisation) sont agités par convection thermo-capillaire (effet Marangoni), alors que l'écoulement dans le capillaire est laminaire (écoulement de Poiseuille [*Epe-2005*]). Le débit volumique D_v à l'intérieur du capillaire est donné par l'équation de Navier-Stokes:

$$D_v = \frac{\pi k R^4}{8\eta}$$

avec :

- R : rayon du capillaire,
- k : coefficient de perte
- η : viscosité dynamique du liquide

Ainsi, il apparaît que pour un capillaire de petit diamètre, la vitesse de l'écoulement et le débit volumique peuvent être trop faibles par rapport aux valeurs requises par la vitesse de tirage imposée. Le transport de matière est alors trop lent devant la vitesse de tirage, ce qui se traduit, comme le montre la **figure IV.5**, par:

- une variation importante du diamètre externe le long de la fibre pour les vitesses de tirages les plus élevées. Les fibres apparaissent alors irrégulières.

- les défauts observés de manque de matière à l'intérieur de la fibre pour les vitesses plus faibles.

Une des solutions pour supprimer ces défauts est alors d'augmenter le rayon du capillaire. D_v étant proportionnel à R^4 , l'augmentation du rayon du capillaire permet d'augmenter le débit volumique et donc la vitesse d'écoulement du liquide dans le capillaire. Il peut ainsi y avoir transport continu de matière permettant d'obtenir des fibres transparentes ayant un diamètre régulier. Evidemment, le diamètre du capillaire doit être adapté à la vitesse de tirage imposée. Nous avons donc choisi de travailler avec la vitesse de tirage la plus faible possible : $0,05 \text{ mm.min}^{-1}$.

Plusieurs essais de croissance ont été réalisés en utilisant un capillaire de diamètre interne de l'ordre de $0,9 - 1 \text{ mm}$ (au lieu de $0,7 \text{ mm}$). La **figure IV.8** montre la fibre obtenue. Elle est apparemment de bonne qualité cristalline, transparente et son diamètre ($\sim 0,85 \text{ mm}$) est assez régulier.

L'observation au microscope optique confirme ces observations visuelles : la fibre est transparente, de diamètre régulier et elle ne contient ni fractures, ni inclusions (**Fig IV.9**).

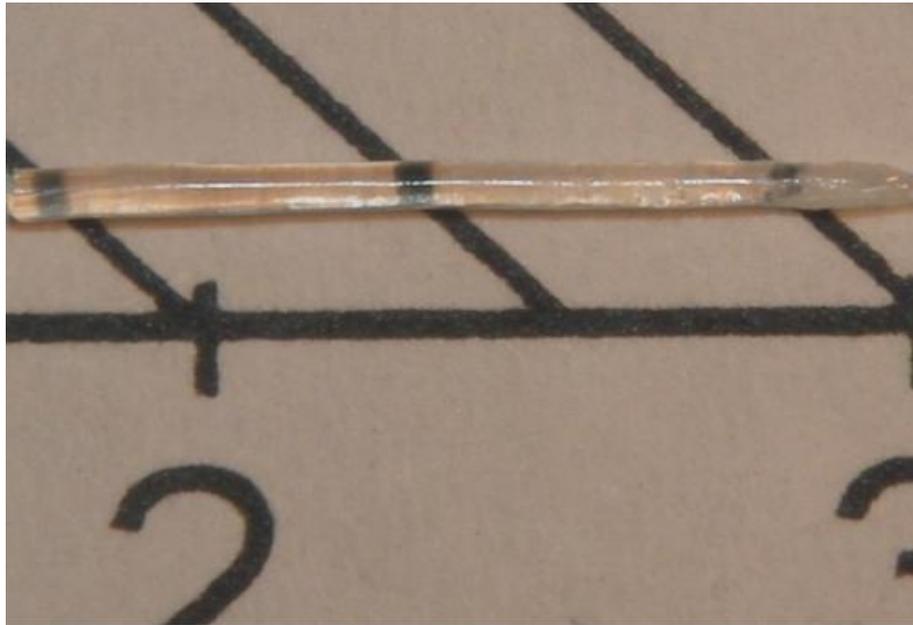


Fig IV.8: Fibre transparente de $Ca_5(BO_3)_3F$ obtenue par augmentation du diamètre du capillaire

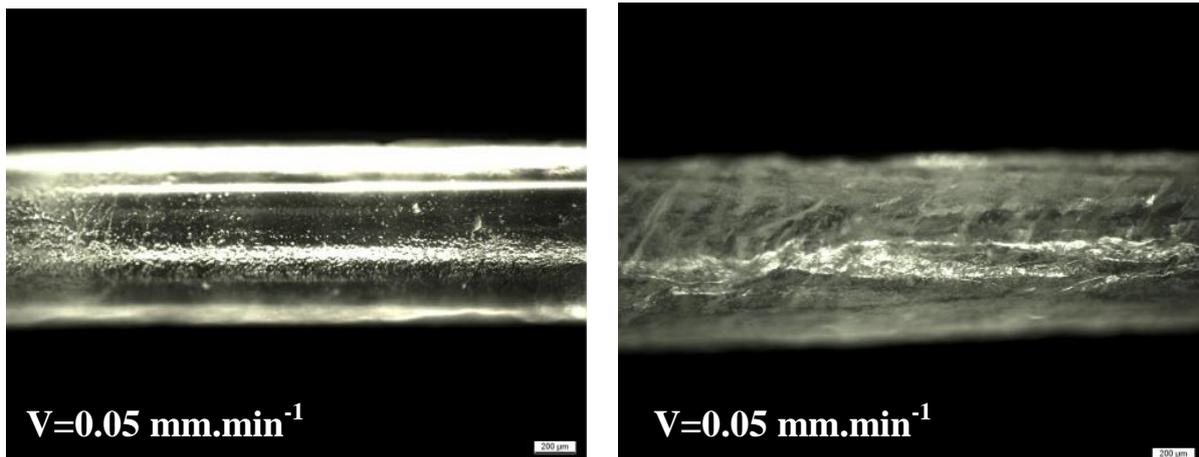


Fig IV.9: Fibres transparentes de CBF examinées au microscope optique (Gx50)

IV.2 – Caractérisation des fibres de CBF

IV.2.a – Spectroscopie Raman

Quelles que soient leurs conditions de croissance, les fibres ont été analysées par spectroscopie Raman afin de vérifier leur homogénéité en composition sur toute leur longueur. Les spectres ont été enregistrés à température ambiante en utilisant un temps d'acquisition entre 5 et 10 sec.

La **figure IV.10** montre un spectre de diffusion Raman typique d'une fibre cristalline de CBF. Celle-ci a été obtenue avec une vitesse de tirage de $0.1 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$.

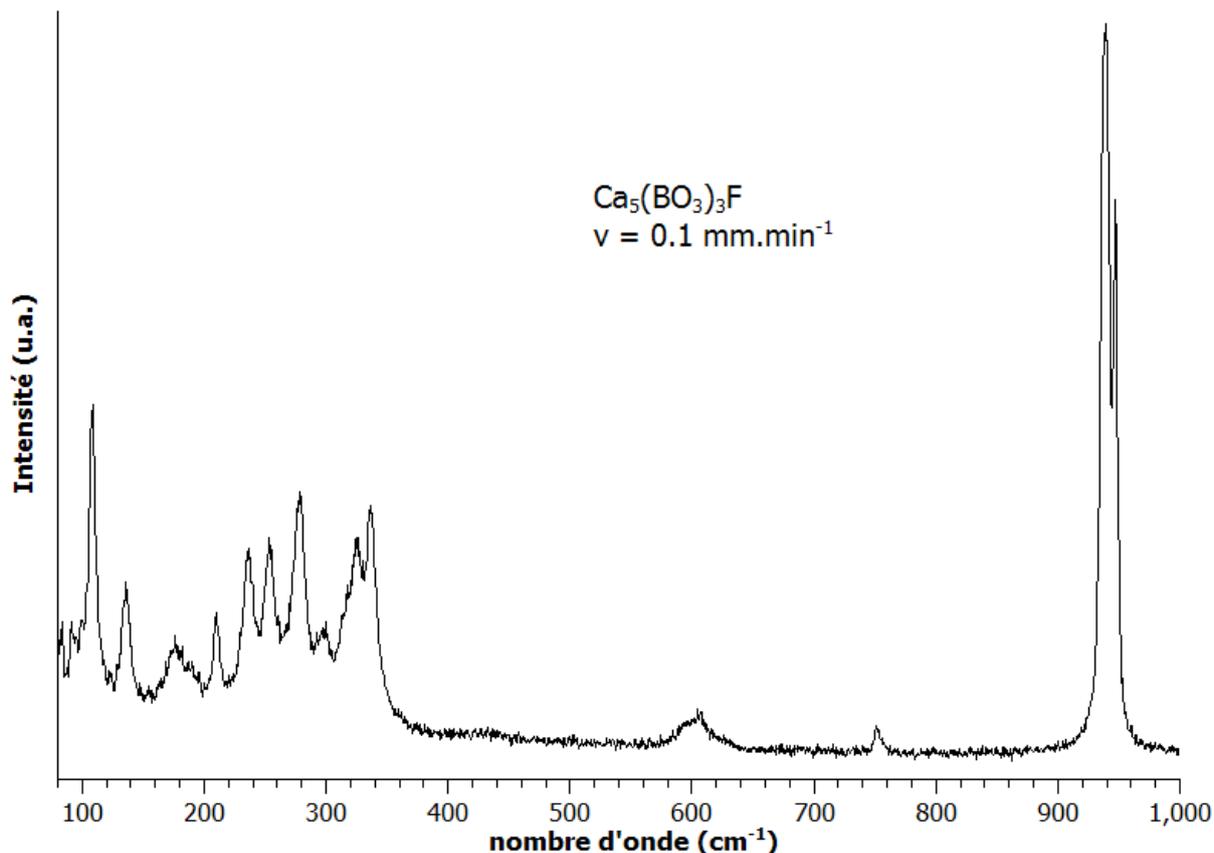


Fig IV.10: Spectre de diffusion Raman à température ambiante pour une fibre de CBF

Le spectre est composé de pics bien résolus même dans le domaine des basses fréquences dont les positions sont résumées dans le **tableau IV.2**.

Tableau IV.2: Positions des pics Raman d'une fibre cristalline de $\text{Ca}_5(\text{BO}_3)_3\text{F}$

Fibre	Fréquence (cm^{-1})	Fréquences de vibration du triangle $[\text{BO}_3]^{3-}$
$\text{Ca}_5(\text{BO}_3)_3\text{F}$	83/91/109/136/176/210/236/254/278/299/326/336/605/751	940/948

Les pics les plus intenses se situent vers 940 et 948 cm^{-1} (**Fig IV.11**). Ces deux bandes correspondent à l'élongation des triangles $[\text{BO}_3]^{3-}$ et sont caractéristiques de l'existence de deux types de sites différents pour le bore entraînant des interactions Bore-Oxygène différentes et donc, des fréquences différentes.

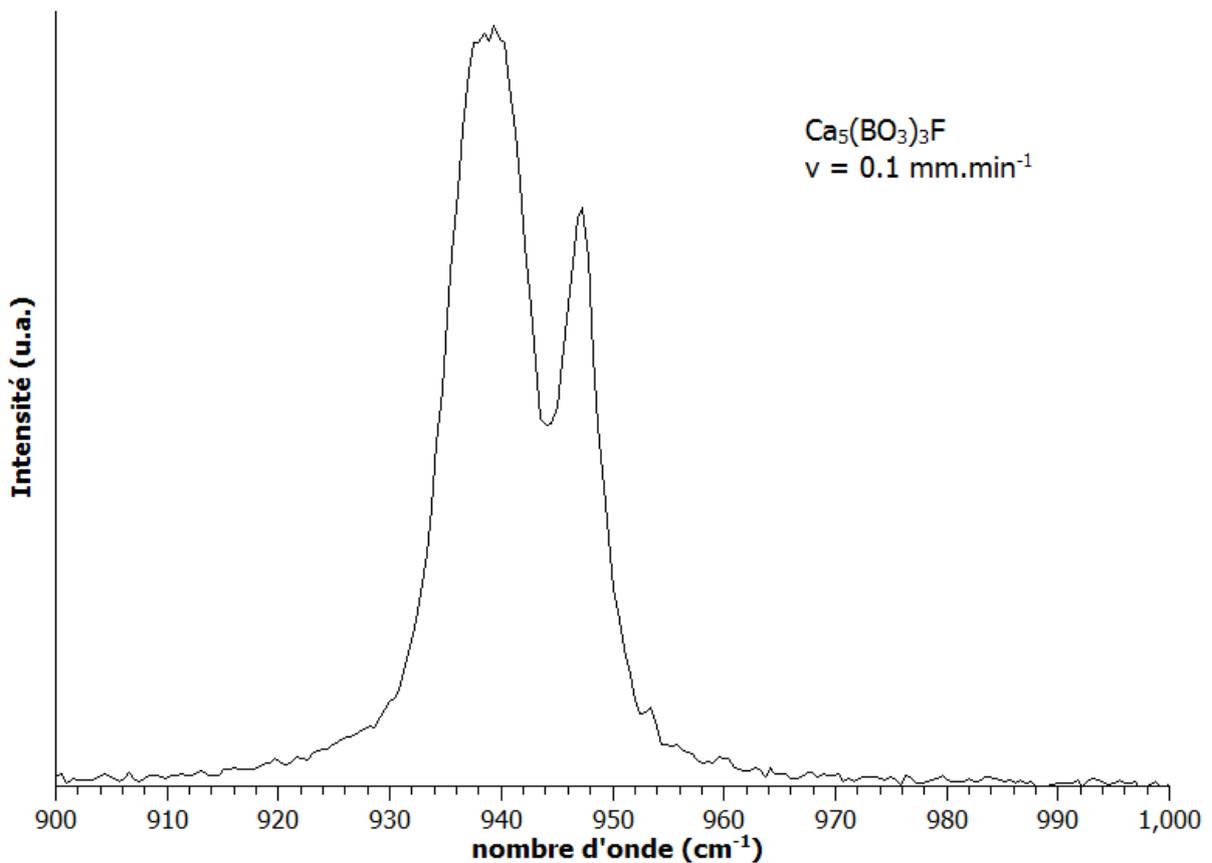


Fig IV.11: Spectre Raman montrant le doublet du triangle $[\text{BO}_3]^{3-}$

La **figure IV.12** montre les spectres de diffusion Raman obtenus le long de la fibre de CBF transparente illustrée dans la **figure IV.8** et d'une fibre de CBF obtenue avec une vitesse de tirage de $0,075 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ (**Fig IV.5**), (fibre non transparente d'une longueur environ 2,5 cm). Les spectres Raman ont tous été enregistrés dans les mêmes conditions de mesure. Ils ne montrent aucune évolution en fréquence pour toutes les bandes. On en déduit que la fibre est homogène en composition sur toute sa longueur. En effet, tout changement de composition entraîne une modification de l'environnement atomique et donc des contraintes imposées aux groupes vibrants. Ces modifications se traduisent alors par une variation de la fréquence de vibration.

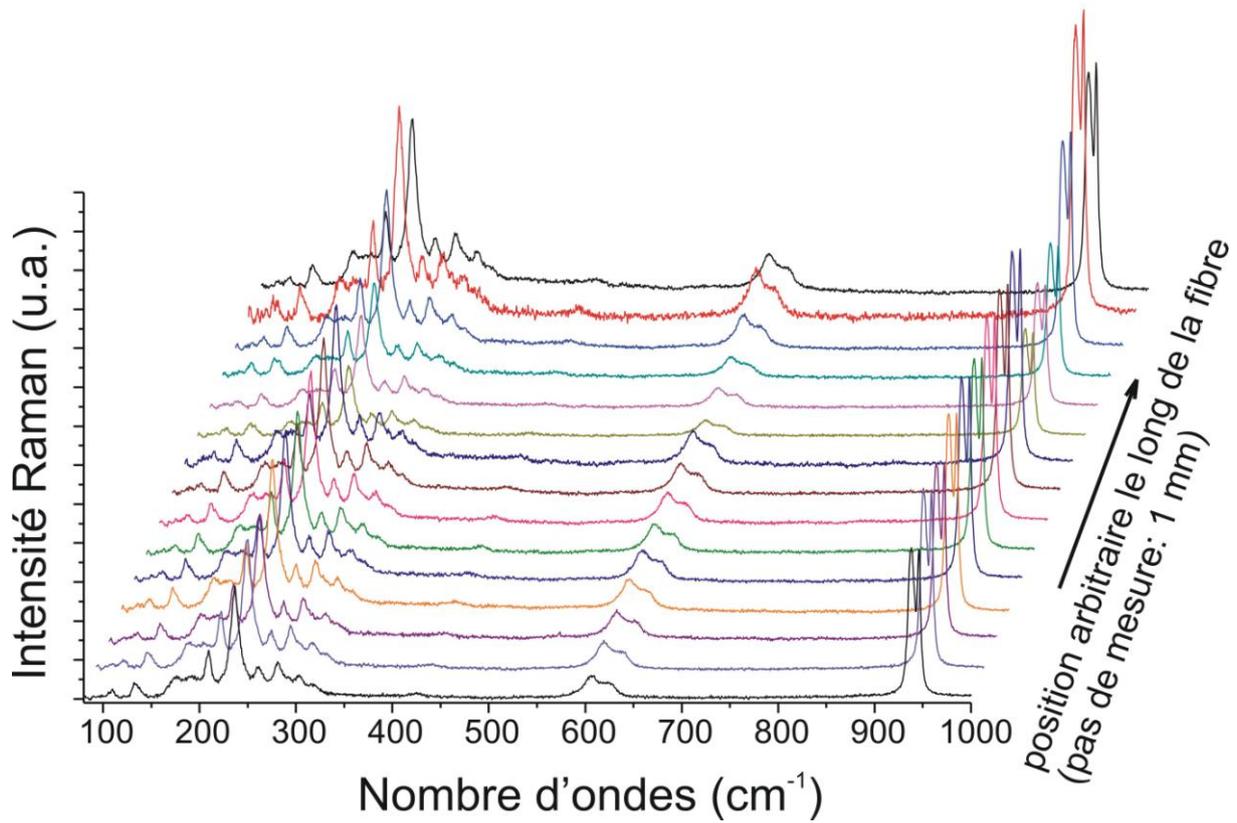


Fig IV.12: Spectres Raman d'une fibre transparente de CBF sur toute la longueur.

Ces observations sont confirmées par la **figure IV.13** qui donne l'évolution de la position des deux bandes les plus intenses tout au long de l'axe de croissance pour une autre fibre tirée à $0,075 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$. L'écart type est seulement de 1 cm^{-1} ce qui permet de conclure à une bonne homogénéité de composition de la fibre tout au long de l'axe de tirage.

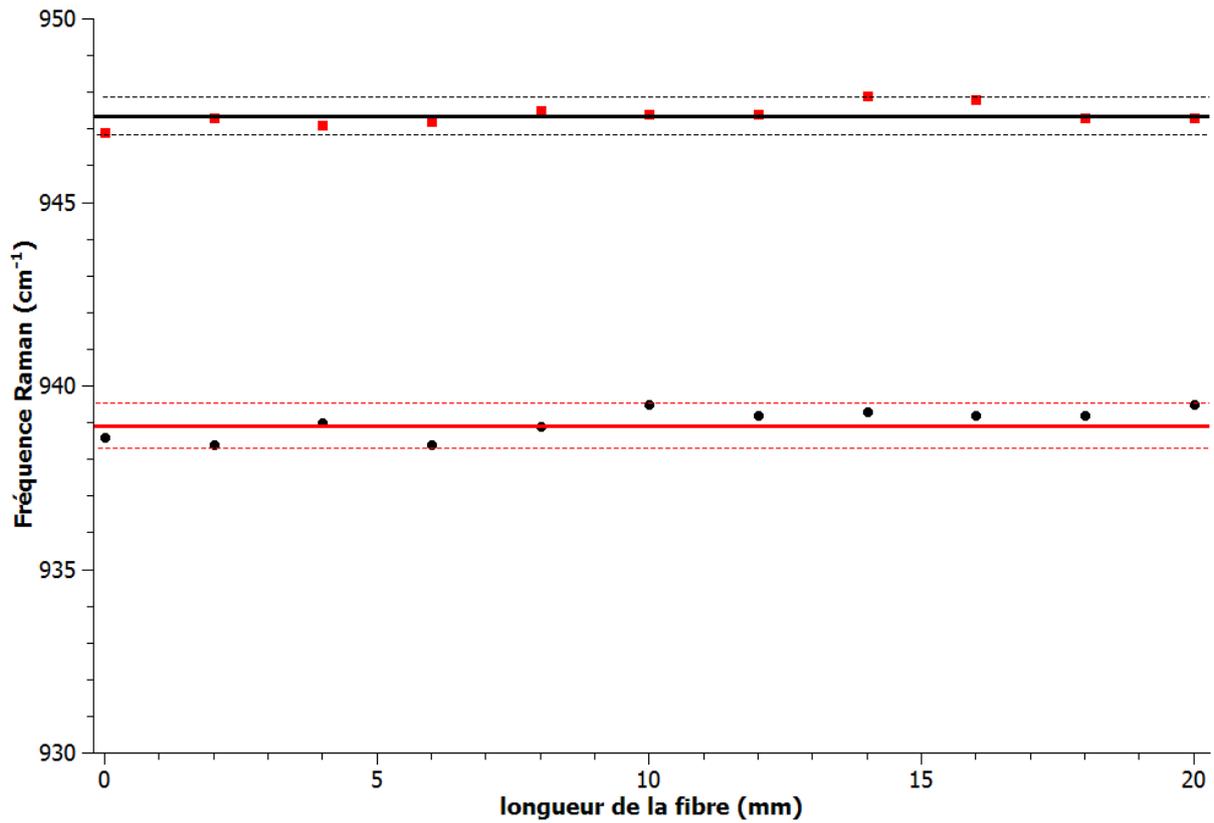


Fig IV.13: Evolution de la position des bandes le plus intenses le long de l'axe de tirage d'une fibre de CBF

IV.2.b – Microsonde électronique

L'homogénéité en composition des fibres a été confirmée par analyse par microsonde EDS. La **figure IV.14** montre les résultats obtenus pour une fibre de CBF tirée avec une vitesse de $0,075 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$. Les quatre éléments constitutifs de CBF (calcium, bore, fluor et oxygène) ont été analysés. Aucun étalonnage n'ayant été réalisé, les résultats obtenus donnent simplement les écarts relatifs par rapport à la moyenne. Ils ne dépassent pas 2% dans le plus mauvais des cas. Ces résultats confirment bien ceux obtenus par spectroscopie Raman et les fibres sont homogènes en composition sur toute leur longueur.

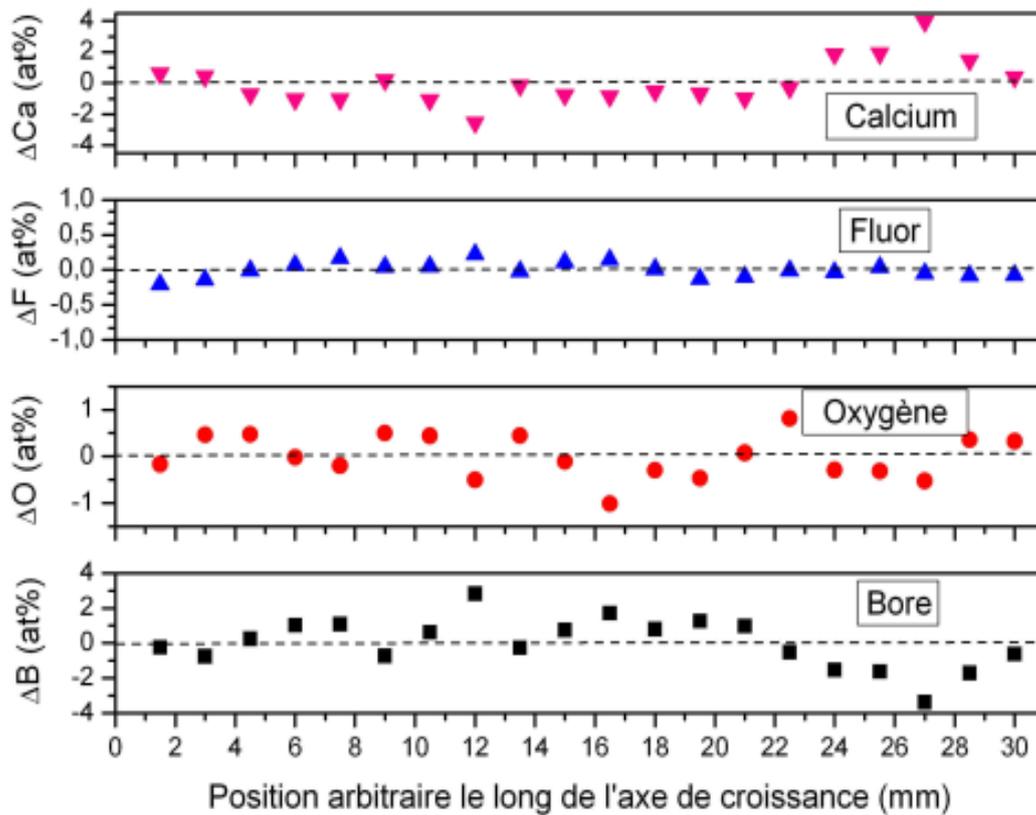


Fig IV.14: Analyse chimique d'une fibre de CBF ($v=0.075\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$) par microsonde EDS

IV.2.c – Capacité calorifique

La capacité calorifique est un facteur important qui influence le seuil de dommage des cristaux lasers [Xu-1997]. Les mesures ont été effectuées avec un calorimètre SETARAM DSC 131 sous atmosphère d'azote, avec une vitesse de montée en température de $10\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$. Les échantillons mesurés avaient une masse comprise entre 5 et 6 mg. La **figure IV.15** montre l'évolution de la capacité calorifique en fonction de la température entre 300 et 700 K. Les valeurs expérimentales ont pu être ajustées à une courbe d'équation:

$$C_p = -6,683 + 0,0297\cdot T - 1,801\cdot 10^{-5}\cdot T^2 \text{ (coefficient de corrélation: } R^2 = 0,99864\text{)}$$

A température ambiante, le calcul donne $C_p = 0,56\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. Cette valeur peut être comparée avec les valeurs obtenues pour des cristaux de même structure que CBF comme par exemple $\text{NdCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ ($0,55\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) [Xu-1997] et $\text{LaCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ ($0,654\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) [Zha-2010]. Il est intéressant de noter qu'à haute température, la capacité calorifique du fluoroborate de calcium (CBF) est plus élevée que celles des oxoborates de calcium et de terres rares [Jin-2008]. Ainsi, pour une utilisation entre 50 et 80 °C, si l'on fait l'hypothèse

d'une absorption identique pour les cristaux de la famille des borates, à une longueur d'onde donnée, le seuil de dommage le seuil de dommage d'un laser CBF sera plus élevé que ceux des oxoborates de calcium et de terres rares, ce qui permet d'envisager un panel d'applications beaucoup plus important pour CBF.

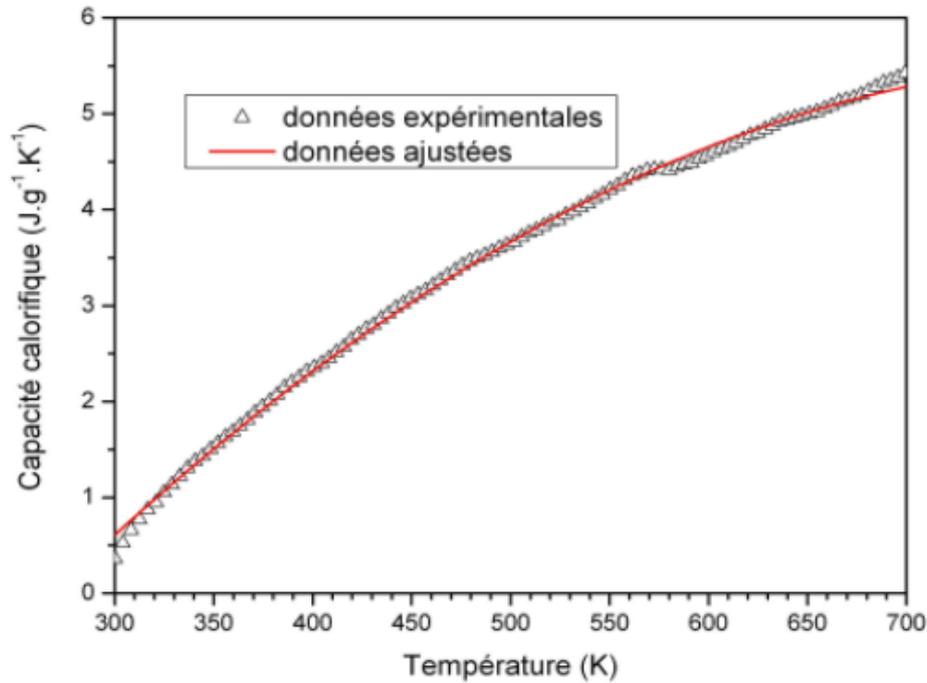


Fig IV.15: Capacité calorifique de CBF en fonction de la température

IV.2.d – Transmission optique

Le spectre de transmission optique permet, entre autres, de mesurer le seuil de transmission dans l'UV des cristaux obtenus afin d'évaluer leur potentialité. Pour cela, il est nécessaire d'avoir des cristaux de qualité optique suffisante. Les mesures étant réalisées sur la longueur de la fibre, il a donc été nécessaire de polir la section des fibres. La qualité du polissage est contrôlée par microscopie optique. La **figure IV.16** montre les résultats obtenus après polissage.

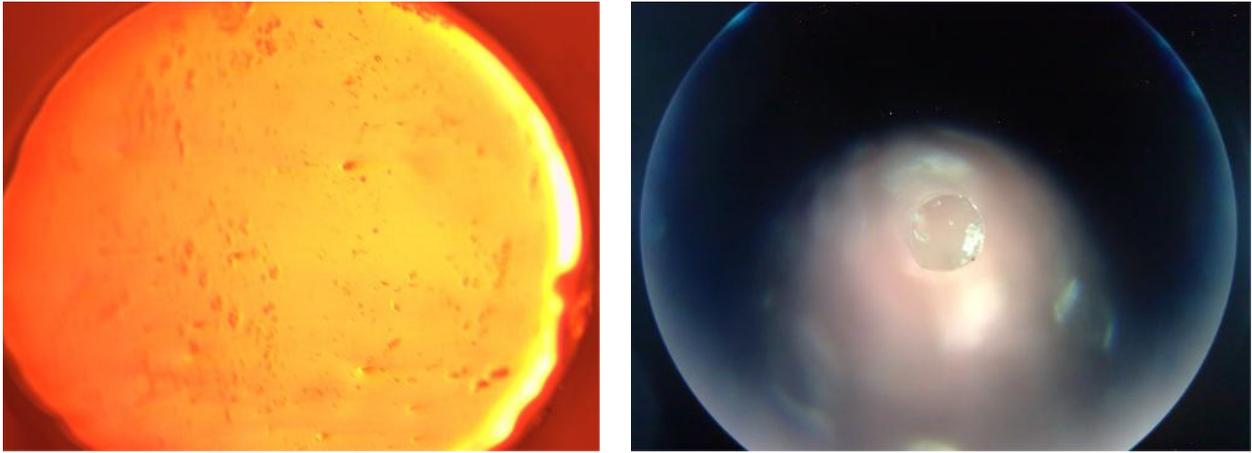


Fig IV.16: Sections d'une fibre de CBF après polissage

Le spectre de transmission optique a été enregistré en lumière non-polarisée. La **figure IV.17** montre le spectre obtenu pour la fibre cristalline de CBF présentée dans la **figure IV.8** et celui obtenu pour un cristal massif pour comparaison. Les deux spectres sont tout à fait comparables. Le seuil d'absorption UV de la fibre est situé à 200 nm alors que celui du cristal massif est de 196 nm [Xu-2009]. La transmission de la fibre est égale à 66% de celle du cristal massif. Cet écart peut être attribué d'une part aux conditions de mesure (aucune correction n'a été faite pour la réflexion) et d'autre part à la qualité du polissage des sections qu'il est très difficile d'optimiser du fait de la taille des fibres (diamètre inférieur à 1 mm).

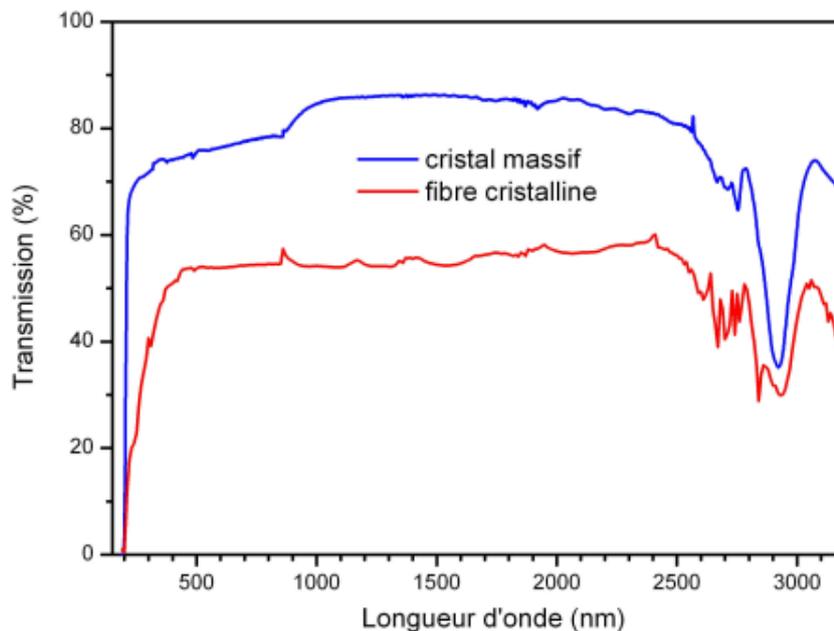


Fig IV.17: Spectres de transmission d'une fibre cristalline transparente et d'un cristal massif de CBF

Ce résultat est déjà très prometteur, mais il faudra dans l'avenir optimiser les conditions de polissage des sections des fibres afin de préciser ces mesures.

IV.3 Diagramme de phases

L'étude partielle du diagramme de phases du système ternaire CaO-B₂O₃-CaF₂ dans la région proche de CBF stœchiométrique a été dictée par deux objectifs :

d'une part étudier la possibilité de réaliser la croissance cristalline du fluoroborate de calcium (CBF) sans flux, directement à partir du liquide stœchiométrique en utilisant une technique de croissance de fibres cristallines. En effet, l'utilisation d'un flux à base de LiF peut générer des inclusions dans le cristal qui affectent sa qualité cristalline ainsi que ces propriétés optiques.

d'autre part, déterminer la nature exacte de la fusion non-congruente de CBF [Che-2006]. En effet, trois hypothèses permettent d'expliquer la fusion non-congruente de CBF :

- réaction péritectique: $\langle \text{CBF} \rangle \rightleftharpoons \text{Liq} + \langle \text{phase solide 1} \rangle + \langle \text{phase solide 2} \rangle$
- réaction péritectique transitoire: $\langle \text{CBF} \rangle + \langle \text{phase solide 1} \rangle \rightleftharpoons \text{Liq} + \langle \text{Phase solide 2} \rangle$
- fusion non-congruente du composé ternaire : $\langle \text{CBF} \rangle \rightleftharpoons \text{Liq} + \langle \text{phase solide} \rangle$.

L'étude a été réalisée par diffraction des rayons X et analyse thermique différentielle sur trois compositions sélectionnées (**tableau IV.3**) dans la coupe isopléthique joignant les composés CaF₂ et Ca₃(BO₃)₂ qui a pour équation Y=X/3. (**Fig IV.18**), X désignant le pourcentage molaire de CaO et Y, celui de B₂O₃.

Tableau IV.3: Compositions étudiées dans la coupe Y = X/3 du système ternaire CaO-CaF₂-B₂O₃

Echantillon	mol % CaO (X)	mol % B ₂ O ₃ (Y)	mol % CaF ₂ (100-X-Y)
CBF 1	66	22	12
CBF 2	69,23	23,08	7,69
CBF 3	72	24	4

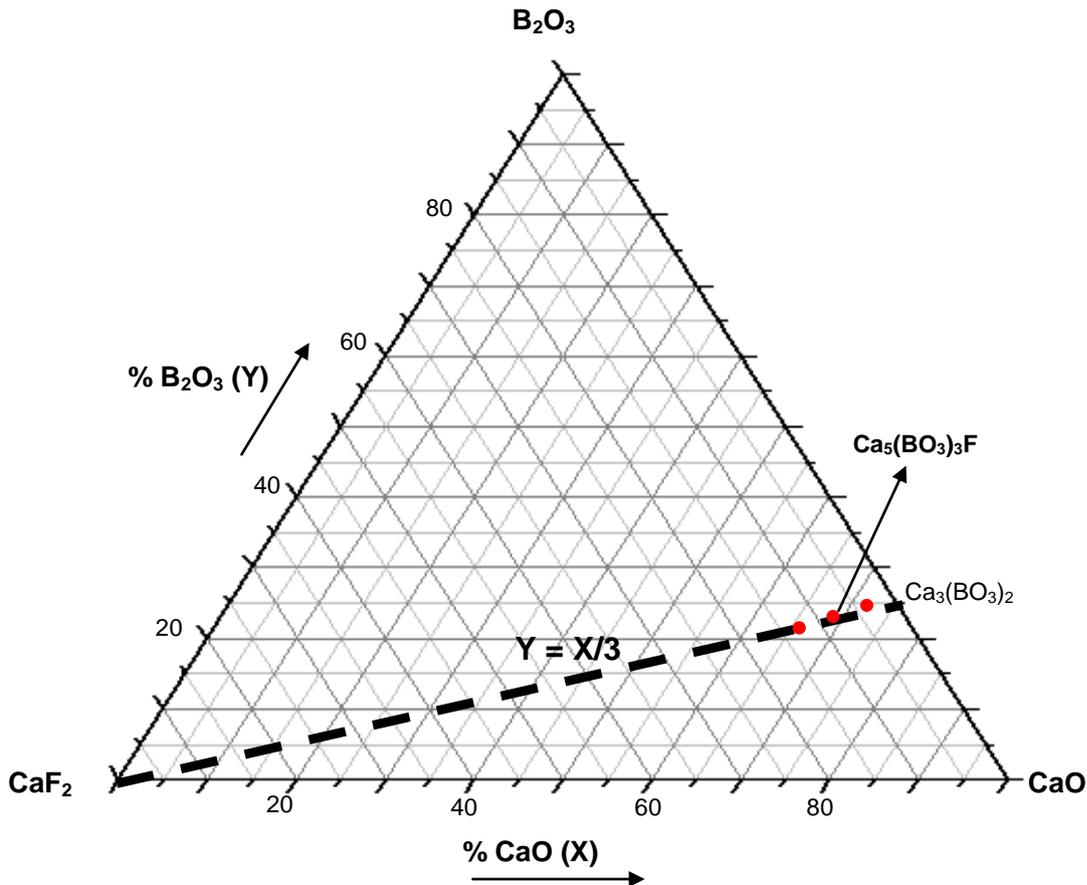


Figure IV.18 : Trace de la coupe étudiée sur le plan des compositions

IV.3.a – Diffraction des rayons X.

La **figure IV.19** montre les spectres de diffraction des rayons X obtenus pour les trois compositions. Pour CBF (échantillon 1 : 69.23 mol% CaO et 23.08 mol% B₂O₃), une seule phase est présente. Les pics d'intensité très faible, repérés par les symboles : ● sont dus à la présence d'impuretés liées vraisemblablement à la méthode de préparation de CBF. Par contre, l'échantillon 2 montre la présence de trois phases : CaO + CBF + Ca₃(BO₃)₂ et l'échantillon 3, de deux phases : CBF + CaF₂.

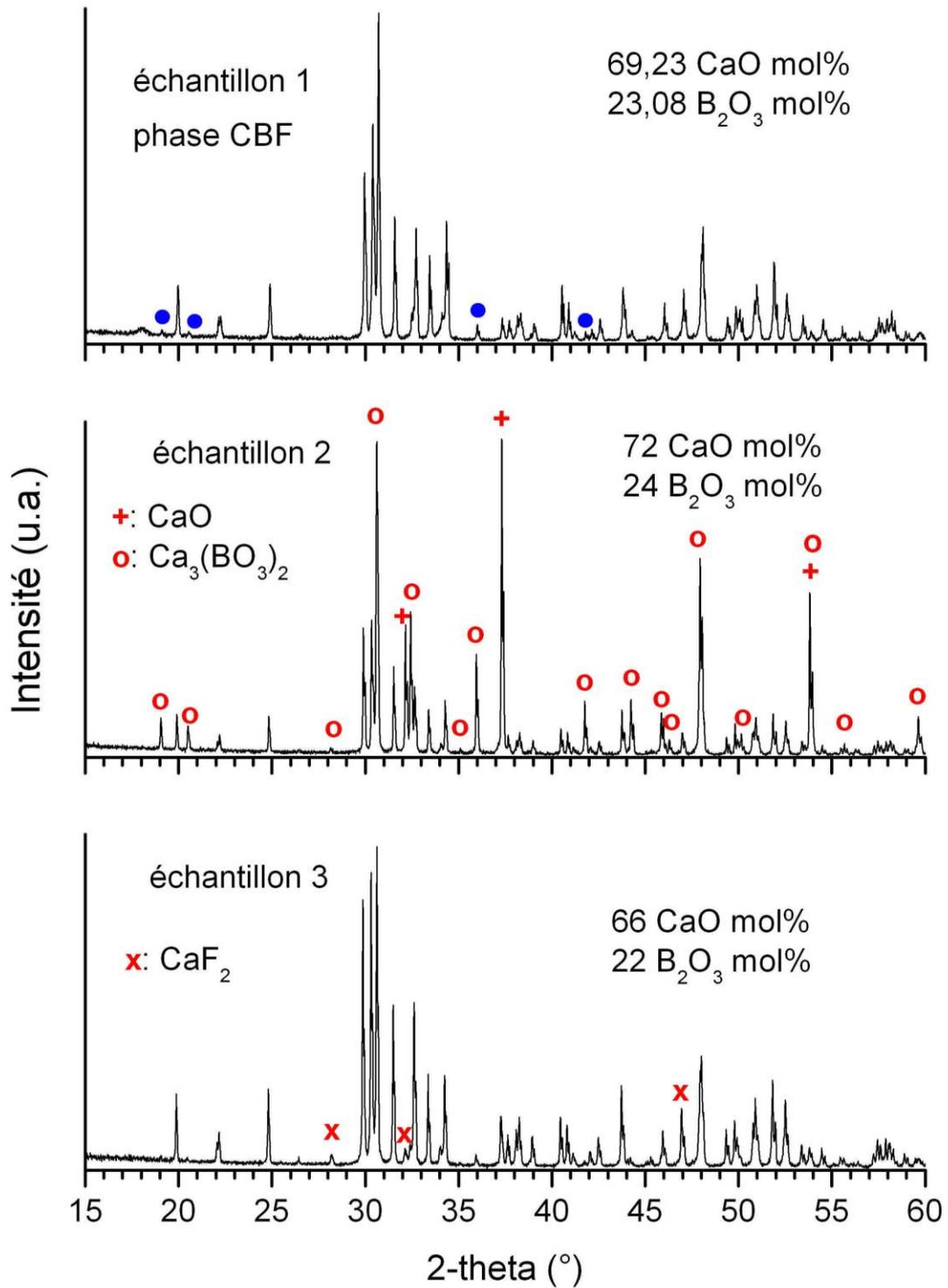


Figure IV.19 : Spectres de diffraction des rayons X des trois échantillons de la coupe $Y = X/3$.
 Les pics marqués (●) correspondent aux impuretés de l'échantillon 1

IV.3.b – Analyse thermique différentielle.

Les résultats des analyses thermiques différentielles sont présentés dans le **tableau IV.4**. La reproductibilité des analyses a été vérifiée en effectuant 2 ou 3 mesures pour chaque échantillon.

Tableau IV.4: Analyse thermique différentielle des composés appartenant à la coupe $Y = X/3$

mol % CaO (X)	mol% B ₂ O ₃ (Y)	Pic 1 (°C)	Pic 2 (°C)	Pic 3 (°C)
66,00	22,00	1272	1365	1410
66,00	22,00	1280	1373	1415
69,23	23,08	1283	-	-
69,23	23,08	1273	1368	1413
72,00	24,00	1282	1375	1460
72,00	24,00	1278	1382	1465
72,00	24,00	1274	1387	1472
75,00 ^a	25,00 ^a	-	-	1479 ^a

^a: *[Hao-1999]* : point du binaire limite CaO-B₂O₃

Ces résultats montrent l'existence de deux paliers à 1278°C (pic 1) et 1375°C (pic 2). Le troisième pic correspond à la fusion. Il faut remarquer que les deux derniers accidents thermiques (pic 2 et 3) ont été difficiles à séparer du fait de leur étalement et de leur recouvrement, combiné à un effet thermique relativement faible. La faiblesse du signal est liée à la faible quantité de phase disparaissant au cours de la transformation. Cependant, les courbes d'ATD au refroidissement ne laissent aucun doute sur l'existence des différents accidents thermiques, car ils sont bien séparés en raison d'une surfusion importante comme l'illustre la **figure IV.20** pour l'échantillon 1. Cette surfusion importante est à l'origine d'un phénomène de recalescence mis en évidence par l'inclinaison du deuxième pic de la figure.

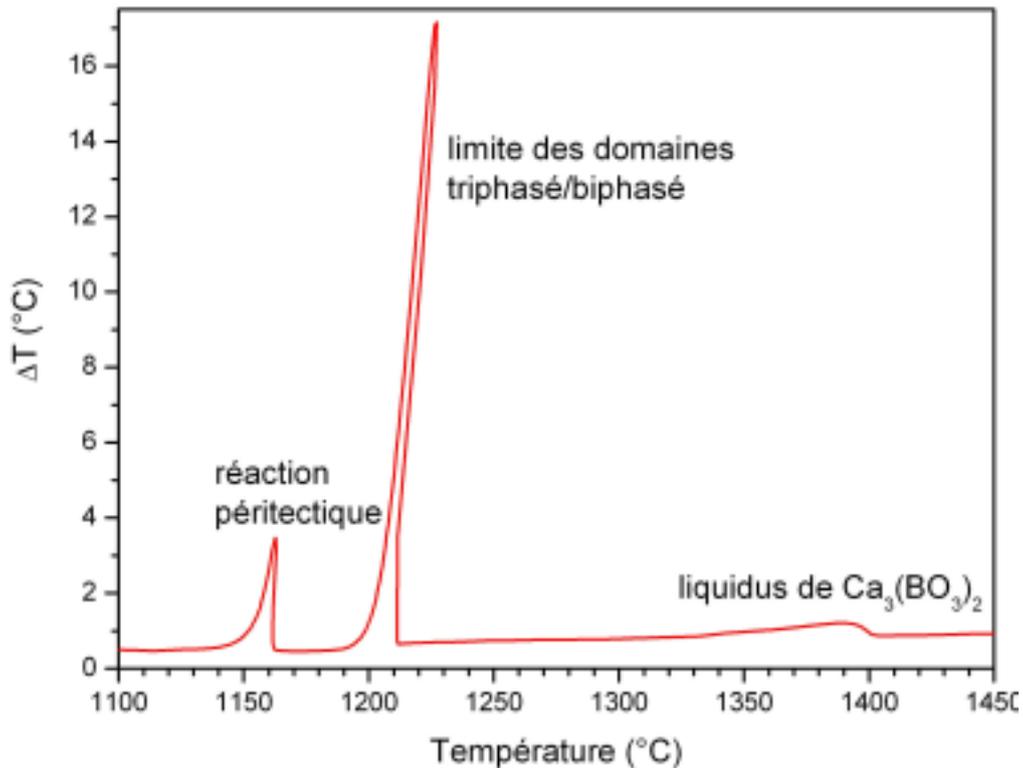


Fig IV.20: Courbe ATD de refroidissement de CBF

IV.3.c – Tracé de la coupe isopléthique $Y=X/3$

A partir des résultats de diffraction de rayons X et d'ATD, l'allure de la coupe $Y=X/3$ dans le domaine de composition étudié est présentée dans la **figure IV.21**. Etant donné qu'aucune transition de phase n'a été observée pour des températures inférieures à 900 °C, cette représentation est en accord avec les résultats obtenus par diffraction des rayons X à température ambiante. Pour l'échantillon 2, le spectre DRX ne montre pas la présence de CaO, certainement car la quantité présente est trop faible pour être détectée.

Dans un souci de cohérence avec les règles de construction des diagrammes de phases, l'existence d'un petit domaine de solution solide pour CBF doit être envisagé, une des limites en composition de ce domaine correspondant à la stoechiométrie de CBF.

Dans le système ternaire, le point représentatif de CBF est situé à proximité du système binaire limite CaO- B_2O_3 . D'après les études et les calculs antérieurs de Hao et coll. [*Hao-1999*] et Seo et coll. [*Seo-2004*], il apparaît qu'au voisinage de CBF, une seule ligne monovariante peut exister dans le ternaire ayant pour origine le liquide correspondant à l'eutectique (76 mol% CaO, 1460°C) entre $\text{Ca}_3(\text{BO}_3)_2$ et CaO. Ainsi, la seule possibilité pour

expliquer la fusion non-congruente de CBF est de considérer l'existence de la réaction péritectique à $1277 \pm 5^\circ\text{C}$: $\text{Ca}_5(\text{BO}_3)_3\text{F}$ (CBF) \rightleftharpoons Liq + CaO + $\text{Ca}_3(\text{BO}_3)_2$

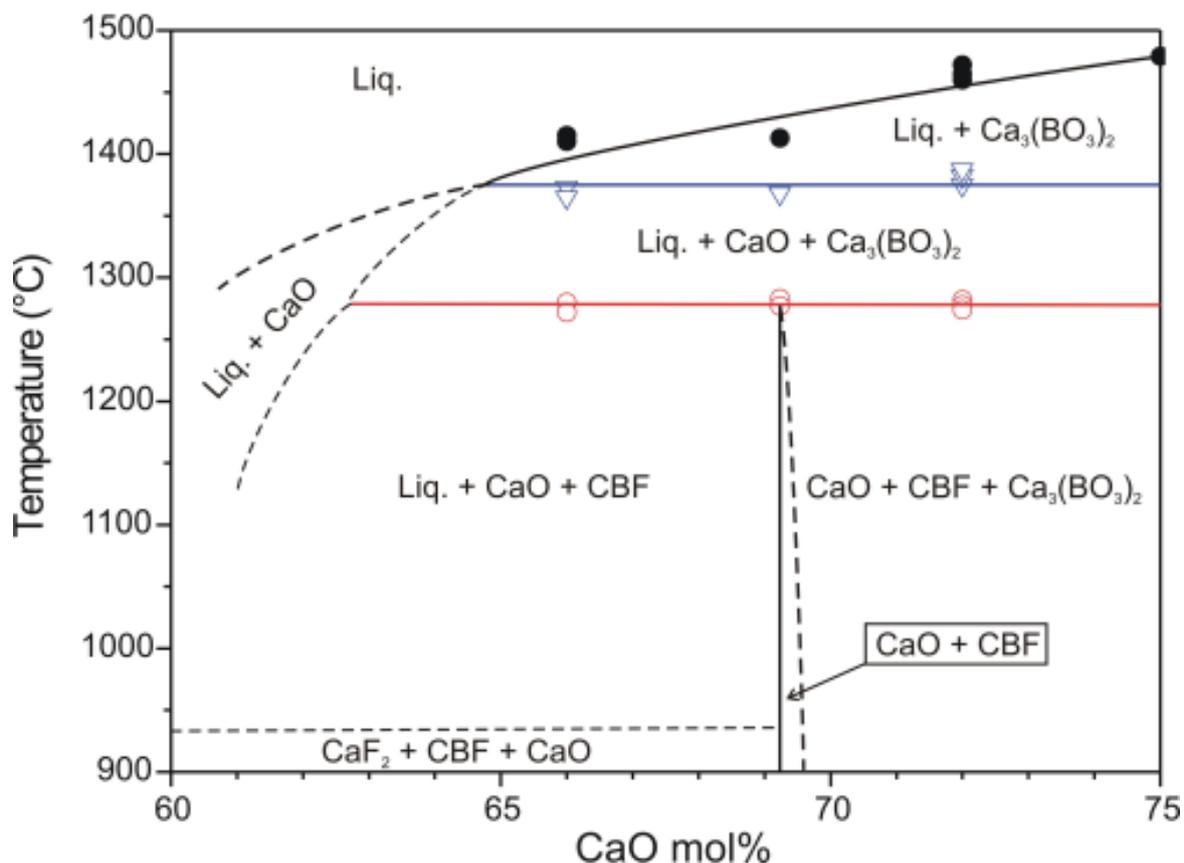


Fig IV.21: Coupe isopléthique $Y = X/3$ (CaF_2 - $\text{Ca}_3(\text{BO}_3)_2$) entre 65 et 75CaO mol%

Dans ces conditions, dans le plan des compositions, les coordonnées du point correspondant au liquide péritectique ne peut qu'être situé entre la ligne joignant CaF_2 et $\text{Ca}_3(\text{BO}_3)_2$ et la ligne joignant les points représentatifs de CaO et CBF. En effet, le liquide péritectique, CaO et $\text{Ca}_3(\text{BO}_3)_2$ doivent former un triangle contenant le point représentatif de CBF (**figure IV.22**).

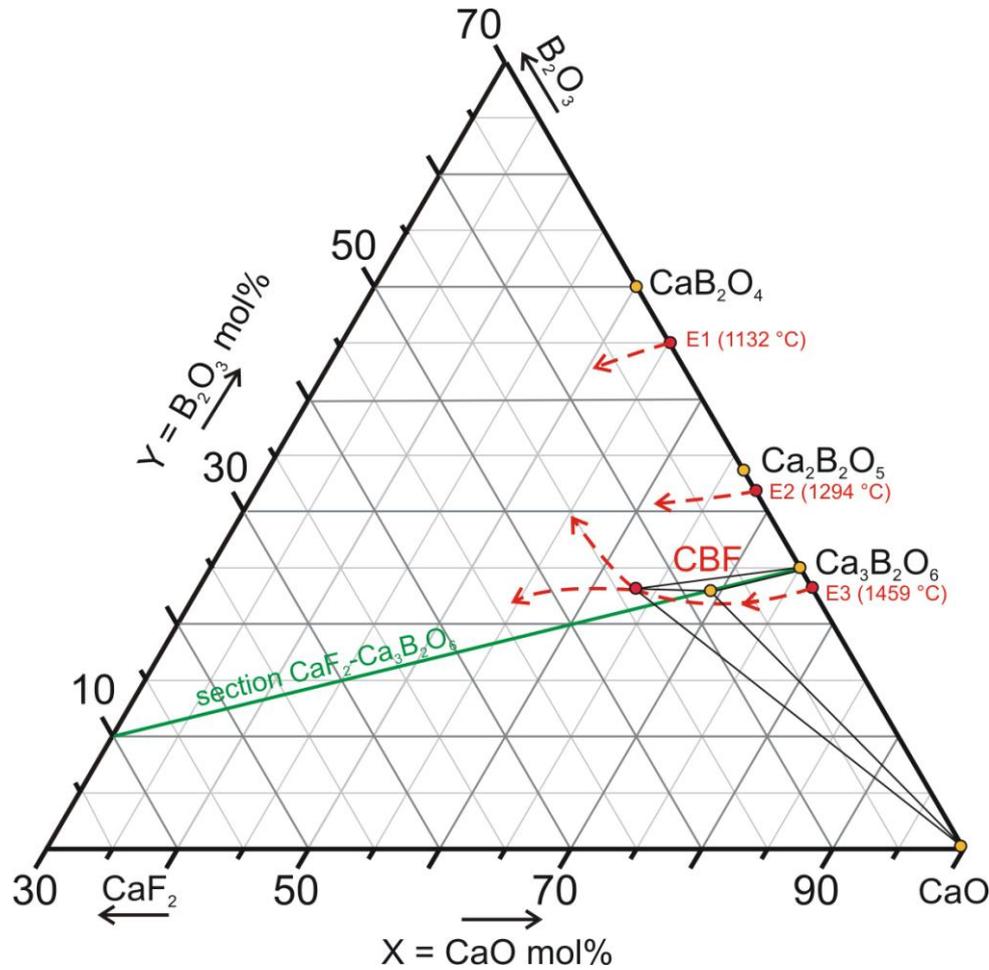


Fig. IV.22 : Position probable des lignes monovariantes au voisinage de CBF

IV.4 – Conclusion

Pour la première fois, des fibres de CBF ont été obtenues par la technique de la micro-goutte pendante à l'aide d'un flux à base de LiF. Une relation importante a été observée entre la vitesse de tirage et l'aspect de celles-ci (transparence et diamètre). En diminuant la vitesse de tirage, les fibres tendent à perdre leur transparence et leur diamètre devient de plus en plus régulier. Ces deux phénomènes sont des conséquences de la grande viscosité du liquide, ralentissant le débit de matière lors de l'écoulement dans le capillaire. En utilisant les microscopies optique et électronique à balayage, nous avons mis en évidence des lacunes de matière au sein des fibres et organisées en canaux parallèles à l'axe de tirage. Pour résoudre ce problème, le diamètre du capillaire a été augmenté pour obtenir un débit de liquide suffisant compte-tenu de la vitesse de tirage imposée. Nous avons ainsi pu obtenir des fibres transparentes, de bonne qualité cristalline et de diamètre régulier.

Les mesures de spectroscopie Raman et microsonde EDX ont montré que les fibres sont homogènes en composition. Elles possèdent également un seuil d'absorption UV de 200nm, très proche de celui des cristaux massifs (196 nm). La transmission des fibres atteint 66% de celle d'un cristal massif. Cet écart peut être attribué aux difficultés de polissage de la section des fibres liées à leur faible diamètre.

La capacité calorifique de CBF a été déterminée en fonction de la température entre 300 et 700 K. Les valeurs obtenues montrent qu'entre 50 et 80 °C, CBF doit présenter une meilleure résistance à l'endommagement optique que d'autres cristaux de la famille des borates.

Dans la deuxième partie de cette étude, nous avons étudié partiellement la coupe isopléthique $Y = X/3$ du système ternaire CaO-B₂O₃-CaF₂. A partir des diffractogrammes de rayons X et des analyses thermiques différentielles, nous avons établi que la fusion non congruente du composé Ca₅(BO₃)₃F est due à la réaction péritectique :

$\text{Ca}_5(\text{BO}_3)_3\text{F (CBF)} \rightleftharpoons \text{Liq} + \text{CaO} + \text{Ca}_3(\text{BO}_3)_2$ se produisant à 1277 ± 5 °C.

Références

{Che-2006}: C. Chen, Y. Wu, A. Jg, B. Wu, G. You, R. Li, S. Lin, J. Opt. Soc. Am. B6 (1989) 616

{Epe-2005}: B.M. Epelbaum, G. Schierning, A. Winnacker, J. Cryst. Growth 275 (2005) e867

{Hao-1999}: Y. Hao, C. Qing, J. Zhanpeng, Calphad 23 (1999) 101

{Jin-2008}: F. Jing, P. Fu, Y. Wu, Y. Zu, X. Wang, Opt. M008) 1867

{Seo-2004}: W.G. Seo, D. Zhou, T. Hamano, F. Tsukihashi, VII International Conference on Molten Slags Fluxes and Salts, The South African Institute of Mining and Metallurgy (2004) 836.

{Xu-1997}: D. Xu, K.C. Zhang, L.H. Zhang, Science and Technology of Crystal Growth, Science Press, Beijing, 1997.

{Xu-2008}: K. Xu, L. Gheorghe, P. Loiseau, G. Aka, J. Lejay, A. Maillard, P. Georges, D. Rytz, P. Villeval, L. Mc Donagh, F. Salin, 2008 Thematic Meeting of the CNRS/CMDO Network, celui

{Xu-2009}: K. Xu, P. Loiseau, G. Aka, J. Lejay, Cryst. Growth Des. 9 (2009) 2235

{Zha-2010}: C. Zhang, Z. Li, H. Cong, J. Wang, H. Zg, R.I. Boughton, J. All. Comp. 507 (2010) 335

Chapitre V

Borate de zinc et bismuth

Ces dernières années, le développement de sources cohérentes basées sur des cristaux optiques non-linéaires, appartenant à la famille des borates, a connu des progrès notables. L'intérêt de cette famille tient dans la large fenêtre de transparence et au seuil de dommage optique élevé, ce qui fait que les borates sont considérés comme des matériaux non-linéaires importants pour la réalisation des lasers infrarouges, visibles et ultraviolets. Pour ces raisons, nous avons décidé d'élaborer un deuxième matériau appartenant à cette famille, autre que le fluoroborate de calcium. Il s'agit du borate de zinc et de bismuth : $\text{Bi}_2\text{ZnB}_2\text{O}_7$, noté BZBO. C'est un matériau à fusion congruente (d'après la bibliographie), non hygroscopique qui est considéré comme un concurrent potentiel de KDP car son efficacité de doublage serait trois ou quatre fois supérieure à celle de KDP.

Dans ce chapitre, nous présenterons les résultats d'un travail essentiellement exploratoire de croissance de fibres de BZBO par la méthode de la micro-goutte pendante, l'obtention de fibres cristallines étant réalisée pour la première fois.

V.1 – Synthèse et caractérisation de $\text{Bi}_2\text{ZnB}_2\text{O}_7$

V.1.a – Diffraction des rayons X sur poudre

La poudre, préparée selon les protocoles décrits dans le chapitre II, est finement broyée avant l'analyse par diffraction. La structure du composé étant bien connue *[Bar-2005]*, le spectre de diffraction théorique a été calculé afin de pouvoir évaluer la pureté du produit préparé (**Figure V.1**).

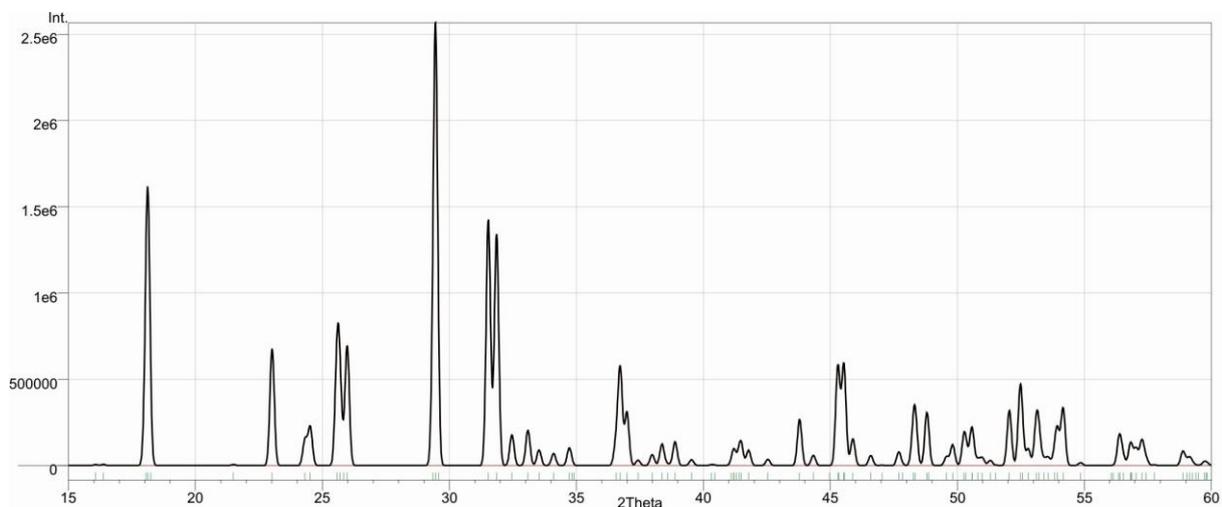


Fig. V.1: Spectre de diffraction des rayons X sur poudre théorique de BZBO

Les diagrammes de diffraction X des échantillons "frittés" selon les deux méthodes de préparation montrent la présence de raies non identifiées au nombre de quatre ($2\theta = 24,75 ; 27,68 ; 30,89^\circ$ et $36,44^\circ$), caractéristiques de la présence d'une phase parasite que les traitements thermiques successifs n'ont pas permis d'éliminer (**Fig V.2**).

La phase parasite pourrait provenir d'un produit intermédiaire particulièrement stable formé au cours de la réaction entre les composés de départ : ZnO , H_3BO_3 et Bi_2O_3 .

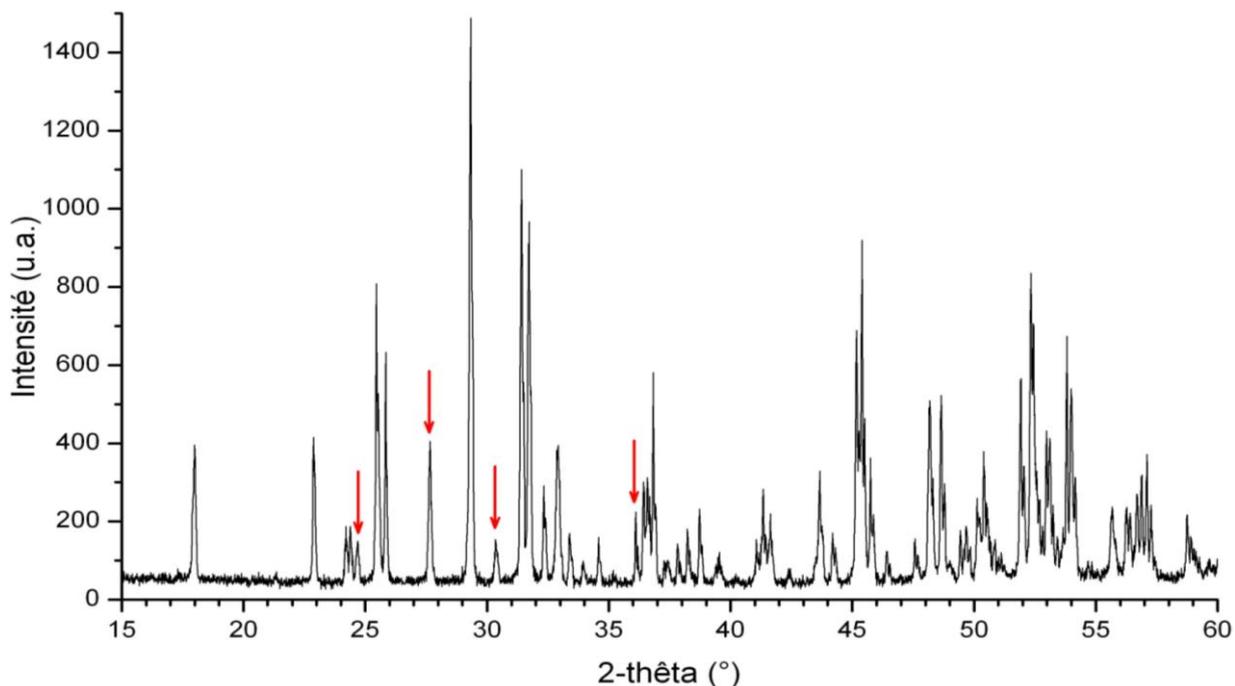


Fig V.2: Spectre de diffraction X sur poudre de BZBO (les flèches indiquent les raies parasites)

V.1.b – Analyse Thermique Différentielle (ATD)

Les travaux antérieurs montrent que le composé BZBO est à fusion congruente ($692^\circ C$) [*Li-2009*], [*Li-2009a*], [*Li-2010a*]. Pour le confirmer, les échantillons de BZBO préparés selon les deux méthodes précédemment décrites ont été soumis à une analyse thermique différentielle. Le comportement est similaire dans les deux cas et la **figure V.3** illustre les résultats obtenus. On constate la présence de deux pics endothermiques à $605,5$ et $699^\circ C$, le premier étant d'amplitude faible. Ce résultat semble contredire ceux de la bibliographie. Néanmoins, l'examen de la courbe ATD au refroidissement (**fig V.4**) semble confirmer l'absence de congruence avec un seul pic très étalé sur un domaine de température d'environ $350^\circ C$, d'amplitude faible et difficilement exploitable. Feng Li et coll. [*Li-2010a*] qui ont également suivi le refroidissement ont observé ce peu d'amplitude et le pic de

refroidissement est difficilement détectable et ressemble peu au pic exothermique d'une cristallisation congruente (**figure V.5**). On ne peut pas non plus exclure, à priori, la présence d'une transition de phase à l'état solide de BZBO dont la fusion serait bien congruente.

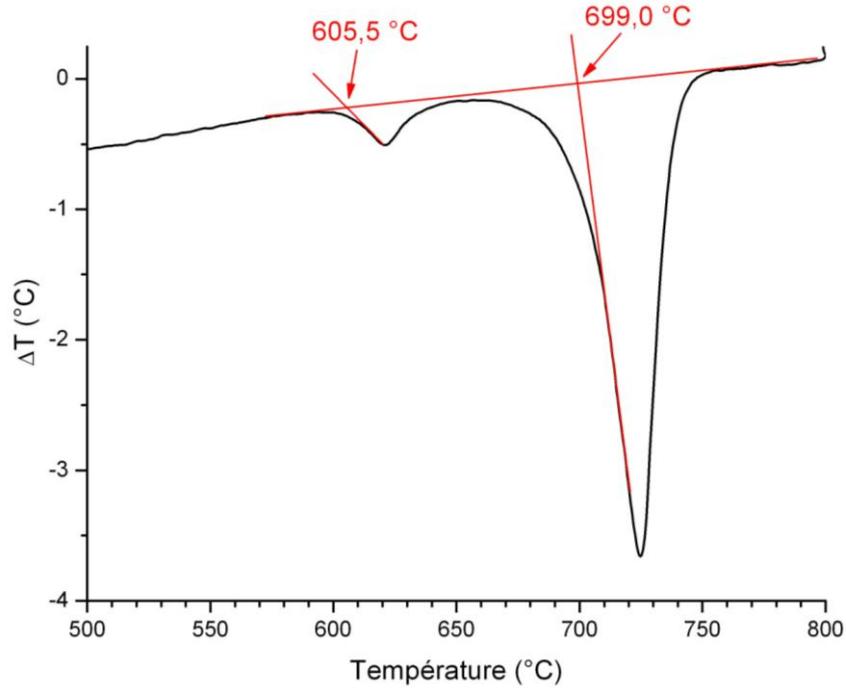


Fig V.3: Analyse thermique différentielle de BZBO au chauffage

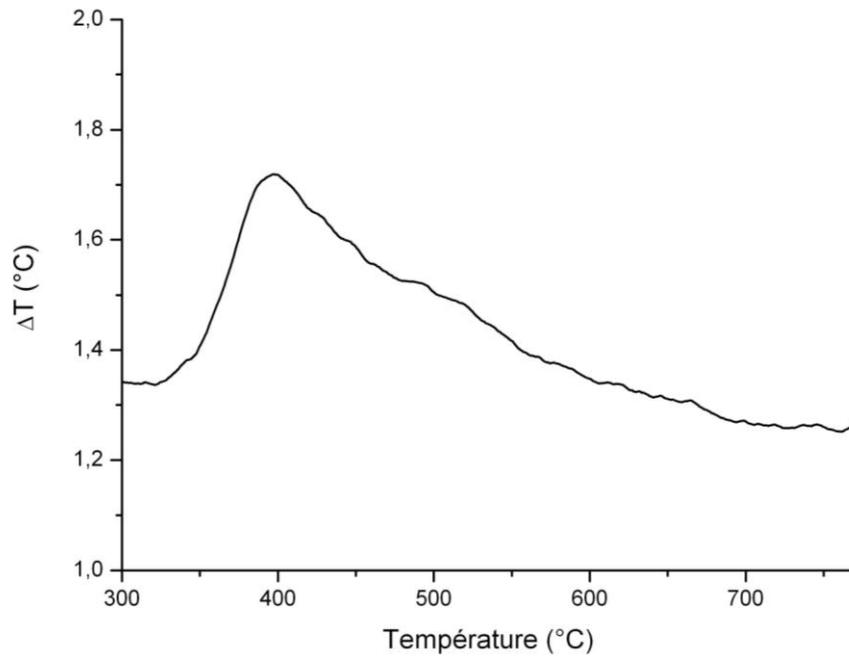


Fig V.4: Analyse thermique différentielle de BZBO au refroidissement

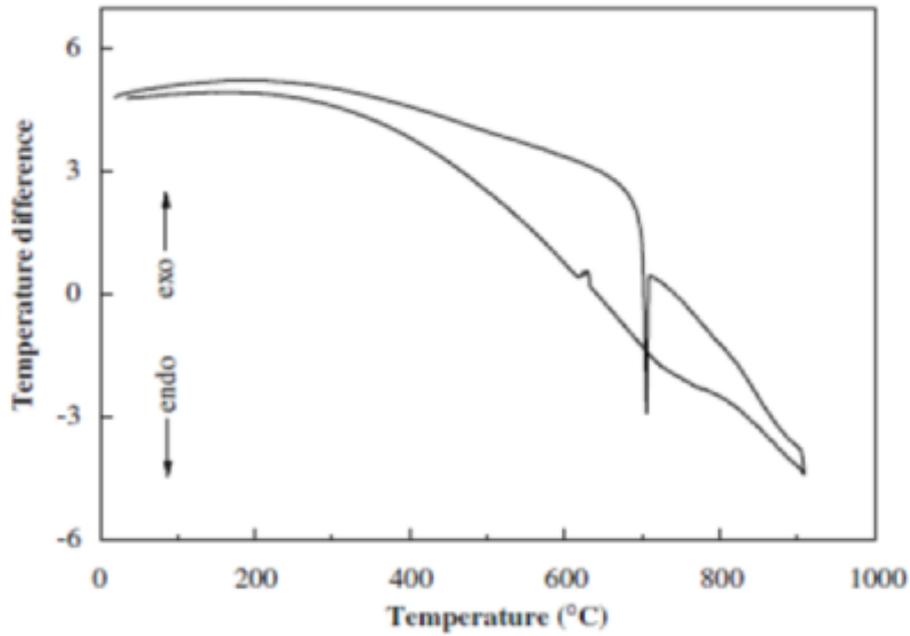


Fig V.5: Analyse thermique différentielle de BZBO {Li-2010a}

Pour tenter d'éclaircir ces phénomènes, des fibres de BZBO (voir paragraphe suivant) ont été broyées puis analysées par diffraction des rayons X (**figure V.6**) et par analyse thermique différentielle (**figure V.7**).

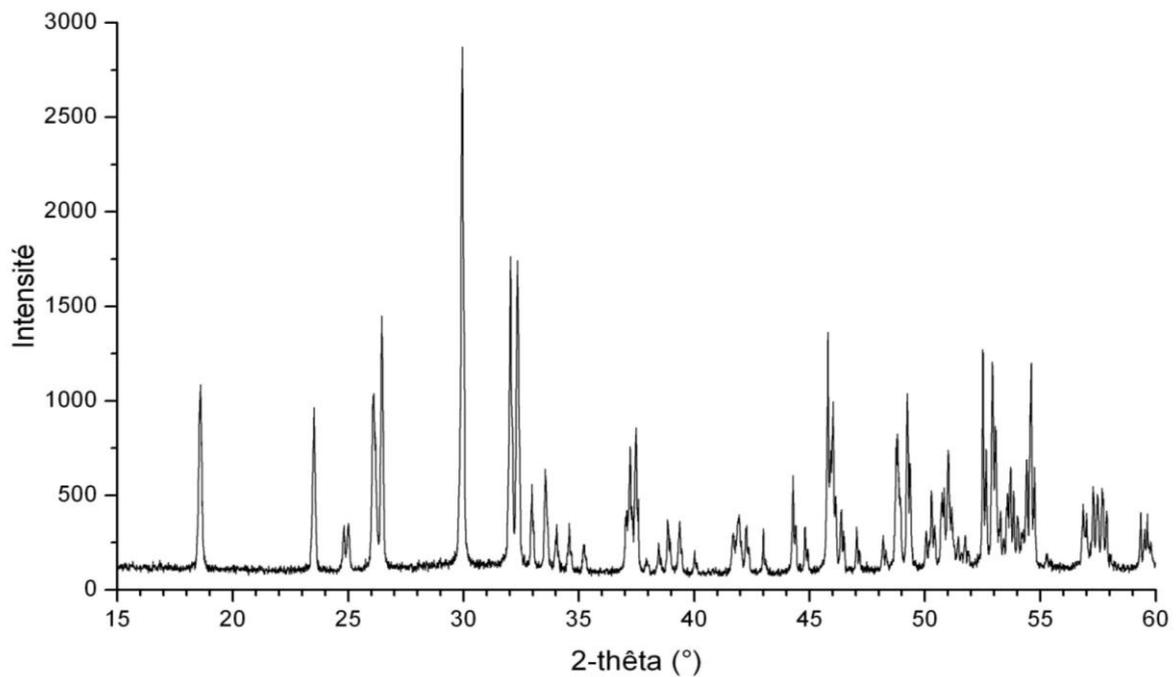


Fig. V.6: Spectre de diffraction X de fibres broyées de BZBO

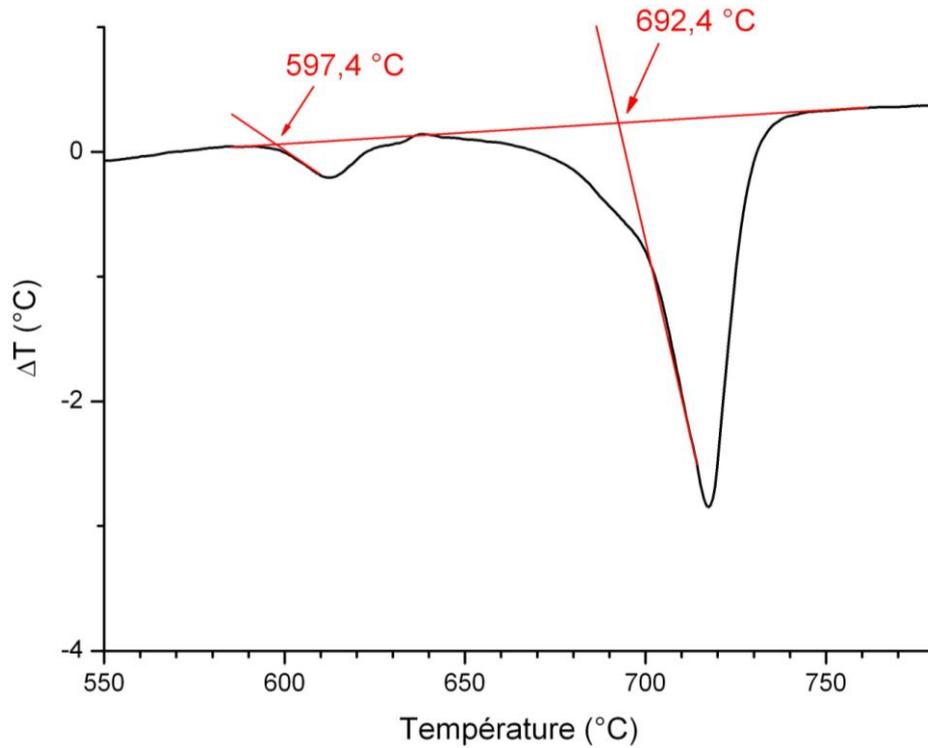


Fig. V.7 Analyse thermique différentielle au chauffage de fibres broyées de BZBO

On constate dans la **figure V.6** que les quatre pics supplémentaires observés précédemment ont disparu du spectre de rayons X, ce qui confirmerait la présence d'un intermédiaire réactionnel particulièrement stable ne pouvant disparaître qu'à la fusion du matériau. Par contre, la courbe d'ATD comporte toujours deux pics endothermiques (597,4 et 692,4 °C) et celle obtenue au refroidissement est identique à celle obtenue à partir de la synthèse des poudres de BZBO (**figure V.8**). On peut ainsi estimer que le pic à environ 600 °C correspondrait à une transition de phase intrinsèque à BZBO. Une étude complémentaire reste cependant nécessaire.

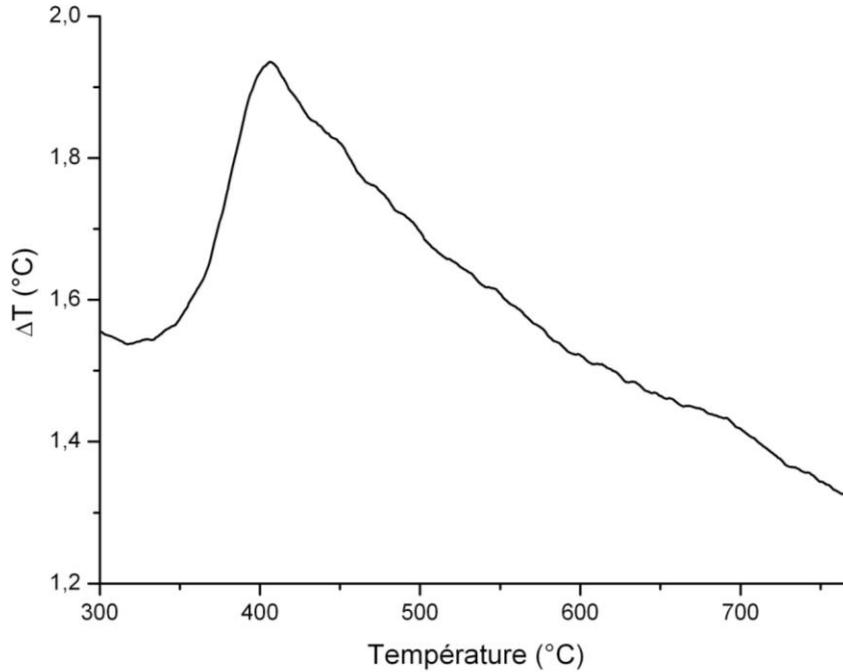
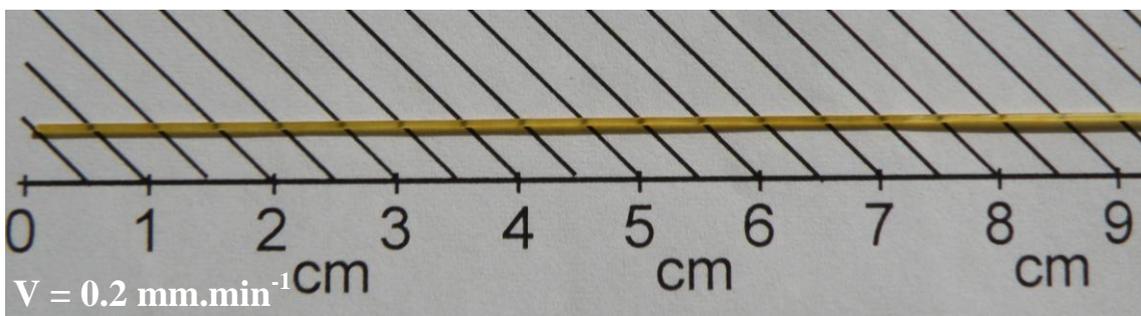


Fig. V.8 Analyse thermique différentielle au refroidissement de fibres broyées de BZBO

V.2 – Croissance de fibres cristallines de BZBO

C'est la première fois que l'élaboration de fibres cristallines de BZBO par la micro-goutte pendante a été réalisée. Ne disposant pas de germes, la cristallisation a été amorcée avec un fil de platine. La vitesse de tirage était comprise entre $0,075$ et $0,2 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ et les gradients thermiques ont été fixés afin d'assurer un bon contrôle du diamètre de la fibre. La croissance s'est révélée aisée et plusieurs fibres ont pu être facilement élaborées. Les fibres obtenues, peu fragiles, ont une longueur jusqu'à 10 cm, la section est presque circulaire et le diamètre est entre 300 et 550 μm . La **figure V.9** montre des exemples de fibres obtenues.



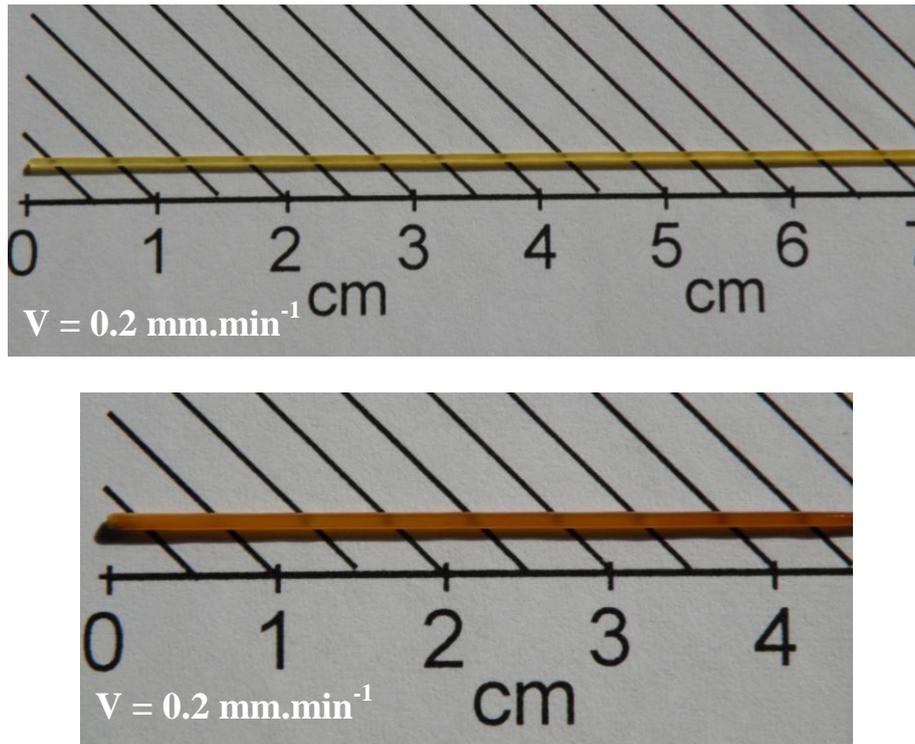


Fig V.9: Exemples de fibres cristallines de BZBO

L'orientation des fibres a été déterminée par diffraction des rayons X. Les fibres sont orientées selon l'axe ℓ' et les paramètres de maille ont pour valeurs : $a = 10,8233(4) \text{ \AA}$, $b = 11,0203(6) \text{ \AA}$, $c = 4,8864(2) \text{ \AA}$. Ces valeurs sont en bon accord avec celles de la bibliographie [Bar-2005]. Les fibres sont systématiquement colorées et leur couleur évolue du jaune au rouge orangé. Néanmoins elles possèdent un certain niveau de transparence comme le montre la **figure V.10**.

L'examen au microscope optique montre que les fibres sont exemptes de fractures, bulles et inclusions et ne présentent que quelques défauts de surface.

Nous avons pensé que l'origine de la coloration des fibres pouvait provenir d'une variation plus ou moins importante du degré d'oxydation du bismuth, comme l'ont mis en évidence Mizoguchi et coll. lors de leur étude d'oxydes mixtes de bismuth et yttrium [Miz-1997]. Des recuits sous atmosphère réductrice (N_2 , $N_2 + 5\% H_2$) ont alors été effectués à des températures comprises entre 200 et 500 °C durant 2 à 7 heures. Aucune amélioration n'est apparue et, au contraire, pour les températures de recuit les plus élevées et les durées les plus longues, la couleur des fibres s'est accentuée jusqu'à tirer sur le noir (**fig V.11**). Une étude par

spectrométrie photoélectronique de rayons X (XPS) a alors été initiée pour tenter de mieux appréhender les phénomènes. Les résultats sont présentés dans la partie suivante.

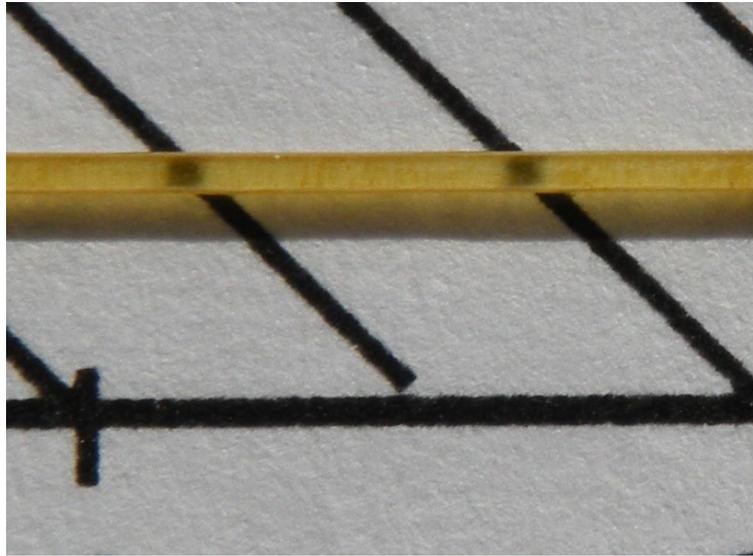


Fig V.10: *Détail d'une fibre de BZBO*



Fig V.11: *Fibres de BZBO après traitement thermique sous H_2/N_2*
(fibre du haut : 500 °C pendant 5 heures, fibre du bas : 200 °C pendant 7 heures)

V.3 – Caractérisation des fibres de BZBO

V.3.a – Spectrométrie photo-électronique X (XPS)

Afin de mieux comprendre l'origine de la couleur jaune-rouge des fibres, nous avons entrepris une étude par XPS des fibres de BZBO. A notre connaissance, une seule étude a été réalisée précédemment sur des monocristaux incolores de BZBO *[Res-2008]* obtenus par refroidissement lent du liquide stoechiométrique dans un creuset en or. Les spectres enregistrés par Reshak et coll. ont permis de déterminer les énergies de liaison des niveaux 2p pour Zn, 1s pour B et O et 4f pour Bi. Les valeurs sont rassemblées dans le **tableau V.1**.

Tableau V.1 Energies de liaison des éléments de BZBO *[Res-2008]*

Elément	Niveau	Energie de liaison (eV)
Bi	4f _{7/2}	159
Zn	2p _{3/2}	1021,6
B	1s	191,4
O	1s(1)	530,1
	1s(2)	531,5

L'énergie de liaison du niveau 4f_{7/2} de Bi est très proche de sa valeur dans Bi₂O₃ (158,8 eV), ce qui indique que le bismuth est bien dans l'état d'oxydation +III. De la même façon, les énergies de liaison des niveaux 2p_{3/2} de Zn et 1s de B sont en bon accord avec les valeurs obtenues dans le composé ZnB₄O₇ (respectivement 1022,92 et 191,79 eV), confirmant que Zn et B existent bien dans le composé dans leur état de valence Zn²⁺ et B³⁺. Le spectre de l'oxygène peut être décomposé en deux pics attribués d'une part aux atomes d'oxygène non-pontants (liaisons B-O⁻, 1s(1)) et pontants (liaisons B-O-B, 1s(2)).

Une de nos fibres cristallines a ainsi été analysée par XPS après inclusion dans de la résine époxy et polissage à coeur. Le spectre expérimental de Bi 4f est présenté dans la **figure V.12**.

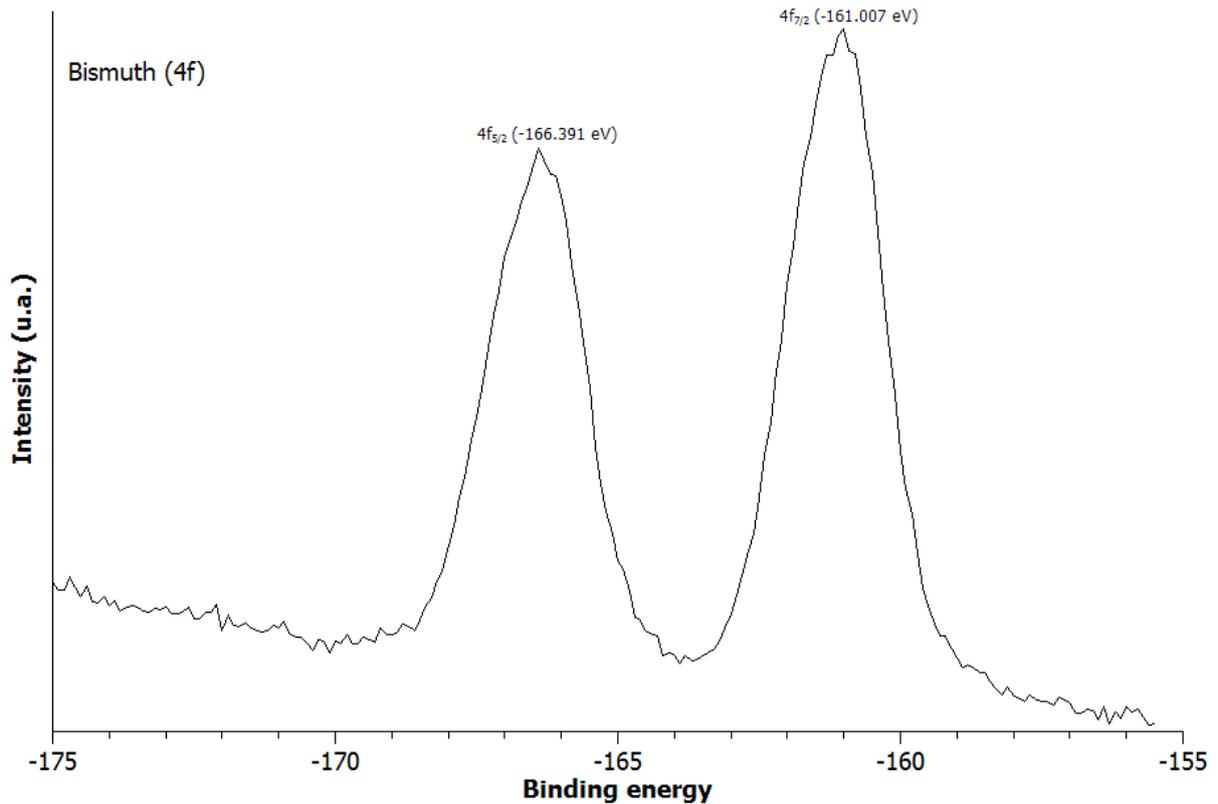


Fig V.12: Spectre XPS du niveau Bi 4f de la fibre cristalline de BZBO analysée

Les pics sont symétriques et peuvent être ajustés, après soustraction de la ligne de base, selon une seule gaussienne comme le montre la **figure V.13**. Les valeurs des maxima sont : 161,1 eV pour le niveau $4f_{7/2}$ et 166,4 eV pour le niveau $4f_{5/2}$ qui correspondent aux valeurs déduites directement du spectre expérimental. Cela montre que le bismuth n'est présent que dans un seul état d'oxydation.

Pour interpréter ces résultats, il faut considérer les valeurs d'énergies de liaison du bismuth dans plusieurs types de matériaux. Le pic du niveau $4f_{7/2}$ se déplace, en fonction de l'état d'oxydation du bismuth, entre 156 et 161 eV [*Wag-1979*]. Pour un degré d'oxydation de +III, les valeurs varient entre 157 et 161 eV (**fig V.14**), soit 2 eV de part et d'autre de la valeur obtenue dans Bi_2O_3 . Cette variation est à relier à la différence d'électronégativité des éléments mis en jeu. Par exemple, la valeur de l'énergie de liaison est de 158,8 eV dans Bi_2O_3 et de 160,7 eV dans BiF_3 alors que l'électronégativité de l'oxygène est égale à 3,44 et celle du fluor à 3,98.

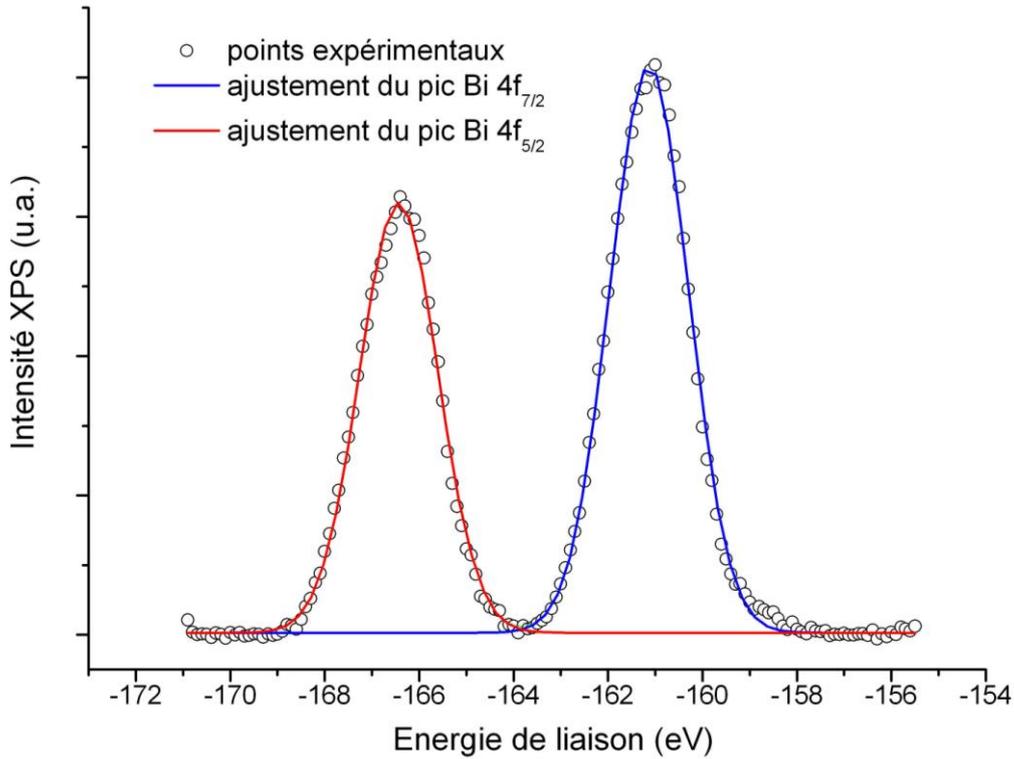


Fig V.13: Ajustement du spectre XPS du niveau Bi 4f de la fibre cristalline de BZBO analysée

En considérant plusieurs types d'oxydes mixtes à base de bismuth, on note les valeurs suivantes pour l'énergie de liaison (EL) du niveau $4f_{7/2}$:

pour $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ et Bi_2MoO_6 , $\text{EL} = 159,3 \text{ eV}$ [*Uch-1996*]

tandis que pour un composé supraconducteur comme $\text{Tl}_{0,7}\text{Bi}_{0,3}\text{Sr}_{1,6}\text{Ba}_{0,4}\text{CaCu}_2\text{O}_y$ [*Zal-2010*], les auteurs indiquent une valeur de 158 eV.

Dans ce dernier cas, le pic XPS asymétrique a pu être déconvolué en deux pics symétriques, l'un attribué à Bi^{3+} (158 eV) et l'autre à Bi^{5+} (160,5 eV) (**fig V.15**).

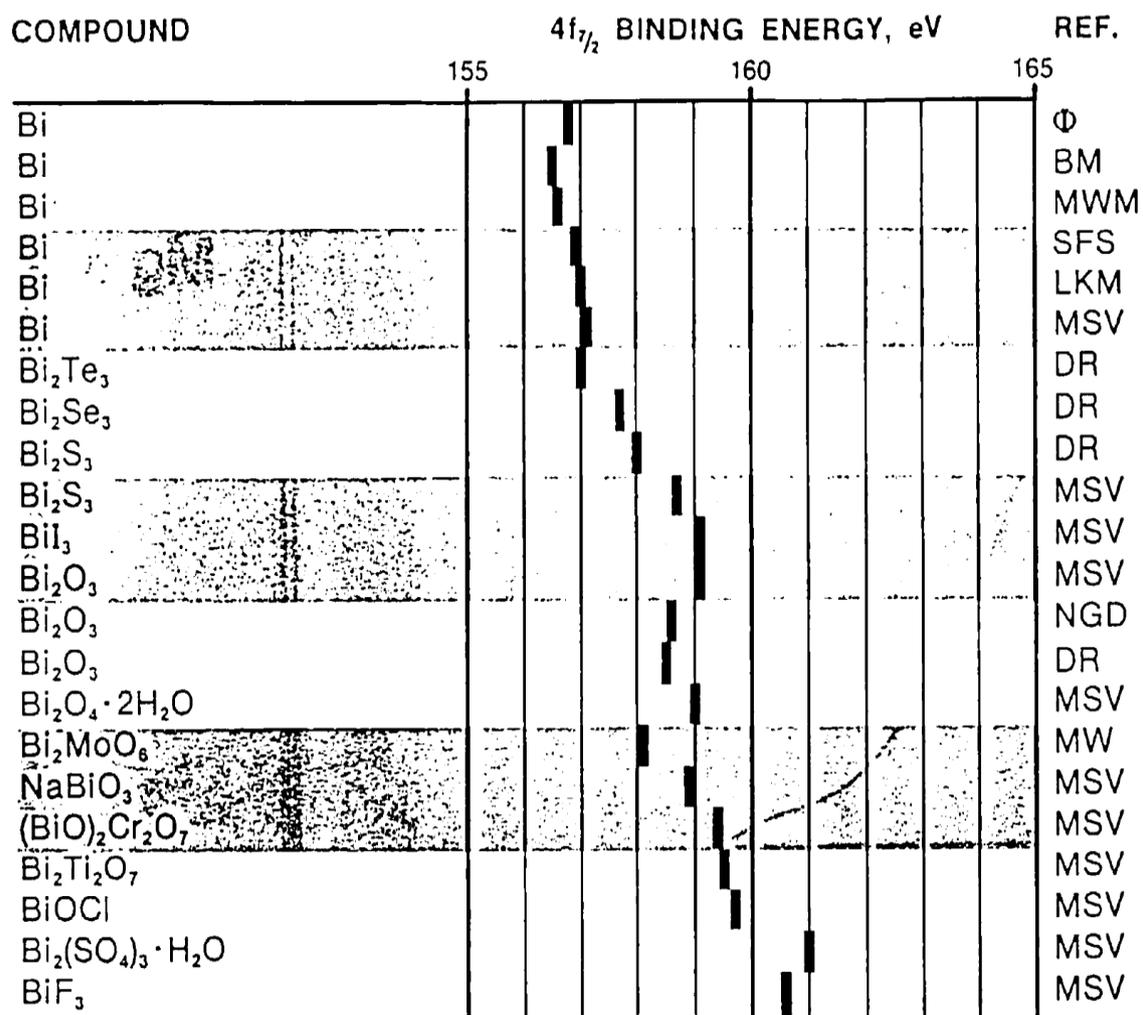


Fig V.14: Energie de liaison du niveau $4f_{7/2}$ du bismuth dans divers composés {Wag-1979}

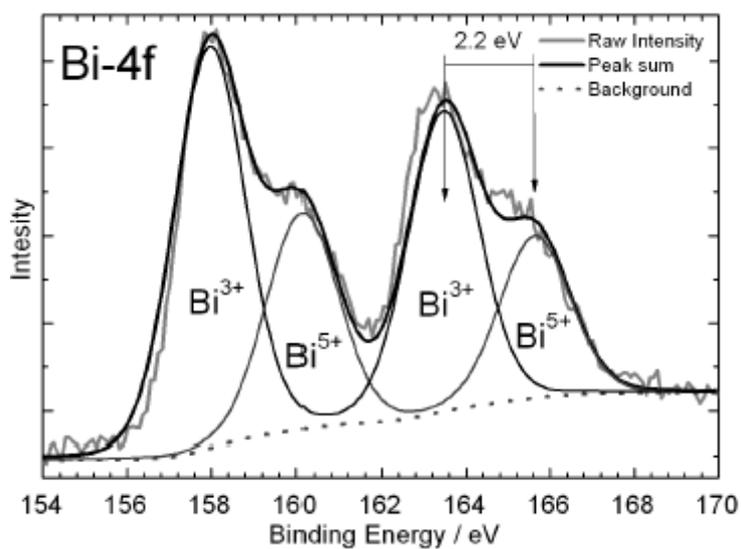


Fig V.15: Spectre XPS de Bi 4f pour le supraconducteur Tl,Bi-1212 {Zal-2010}
(à gauche : $4f_{7/2}$, à droite : $4f_{5/2}$)

La **figure V.14** indique 159 eV pour Bi^{5+} dans NaBiO_3 . Ces valeurs démontrent l'influence notable de l'environnement chimique du bismuth sur la valeur de l'énergie de liaison. Dans ces conditions, plusieurs hypothèses peuvent être avancées pour expliquer la valeur mesurée de 161,1 eV dans nos fibres de BZBO :

1/ le bismuth est entièrement dans l'état d'oxydation Bi^{5+} et la valeur de 161,1 eV est en assez bon accord avec la valeur de 160,5 eV donnée par *{Zal-2010}*. Cet état d'oxydation serait responsable de la coloration jaune-orange des fibres comme indiquées par *{Miz-1997}*.

2/ le bismuth est toujours au degré d'oxydation +III et l'écart enregistré pour l'énergie de liaison du niveau $4f_{7/2}$ par rapport à Bi_2O_3 ou aux résultats de Reshak et coll. *{Res-2008}* serait inhérent au matériau et à son état structural. La coloration serait alors due à d'autres phénomènes. :

- inclusion d'un composé comme le composé binaire $\text{Bi}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$ (de couleur brunâtre) comme l'ont suggéré Becker et coll. dans leur étude sur la croissance de cristaux de BiB_3O_6 *{Bec-1999}*. Cette hypothèse est supportée par des mesures par microsonde EDX qui montrent un défaut de bore et d'oxygène par comparaison avec les zones incolores des cristaux.
- formation d'antisites de bismuth dans les sites occupés par le bore en coordinence IV, entraînant également un défaut de bore et d'oxygène comme observé dans les parties colorées. Ce défaut serait similaire à celui observé dans des cristaux de $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ *{Rey-1993}*.

L'hypothèse du degré d'oxydation +III pour Bi avec présence soit d'inclusions d'un composé coloré ou formation d'antisites de Bi serait aussi justifiée par l'examen des spectres XPS des niveaux 1s de B et O (**figures V.16 et V.17**). Le spectre du niveau 1s du bore est ajusté par une seule gaussienne et son maximum correspond à une énergie de liaison de 200,95 eV, valeur éloignée de celle de Reshak et coll. qui indiquent 191,4 eV *{Res-2008}*. Quant au spectre du niveau 1s de O, il peut être ajusté par trois gaussiennes dont les maxima sont : 533,29 ; 535,34 et 535,65 eV. Là encore, les valeurs sont assez éloignées de celles de Reshak et coll. qui trouvent une combinaison de deux pics (et non trois) ayant pour maxima : 531,5 et 530,1 eV. Il faut noter que le cristal utilisé par ces auteurs était incolore contrairement au nôtre. D'autre part, l'observation de plus de deux composantes pour l'énergie de liaison du niveau O 1s a déjà été envisagée dans des verres d'oxydes de lithium,

bismuth et bore par Chowdari et Rong [*Cho-1996*]. Ces auteurs ont mis en évidence, non seulement des énergies de liaison différentes pour les atomes d'oxygène pontants B-O-B et non pontants B-O- (comme Reshak et coll.), mais selon la concentration en bismuth dans les verres, les contributions des oxygènes pontants Bi-O-Bi et/ou non-pontants Bi-O-.

Il est difficile de tirer actuellement de ces mesures une conclusion définitive sur l'état d'oxydation du bismuth. Cependant, il est difficile d'envisager que, partant de Bi_2O_3 , la totalité du bismuth soit oxydée à l'état +V lors du tirage des cristaux. Dans ces conditions, l'hypothèse la plus vraisemblable est celle d'un bismuth +III et de la présence d'inclusions d'un composé inconnu mais responsable de la coloration des fibres, comme le laissent penser les observations en MEB des fibres de BZBO (voir partie suivante).

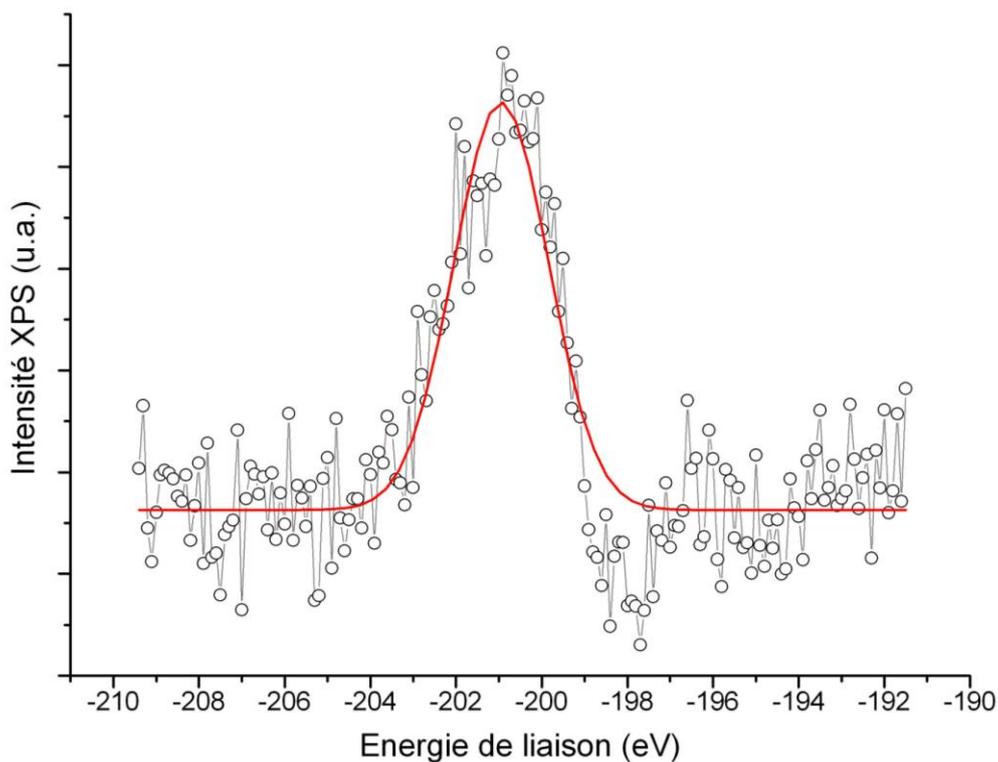


Fig V.16: Spectre XPS du niveau B 1s de la fibre cristalline de BZBO analysée et son ajustement

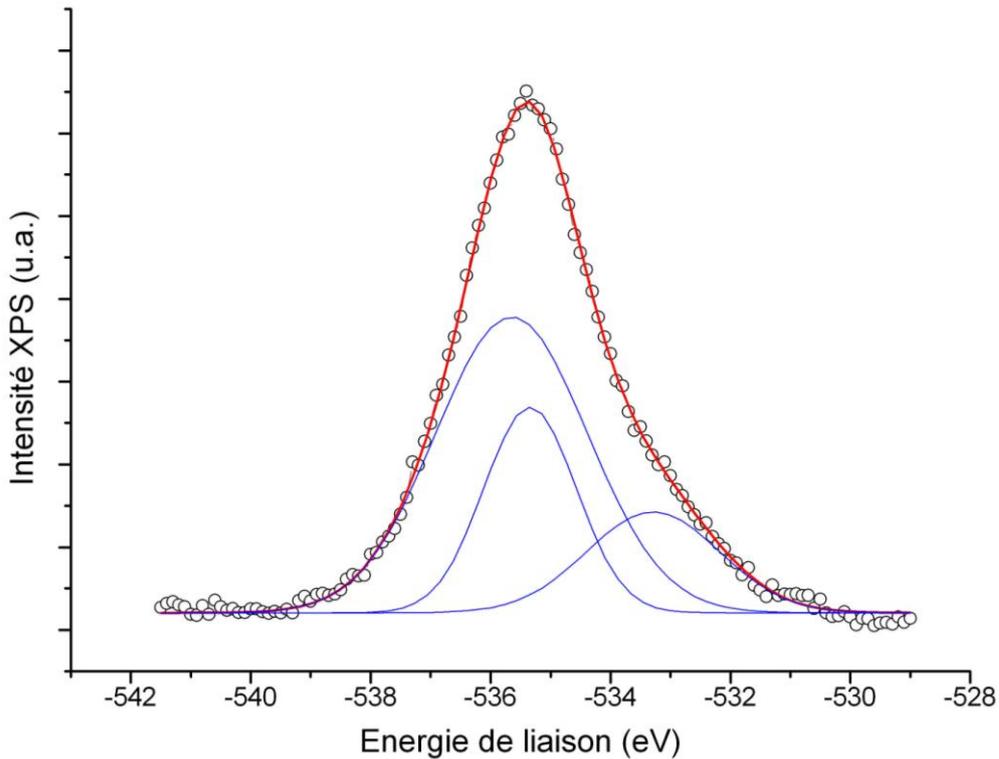


Fig V.17: Spectre XPS du niveau $O\ 1s$ de la fibre cristalline de BZBO analysée et son ajustement

V.3.b – Microscopie électronique à balayage

Afin de compléter les mesures réalisées par XPS, une fibre a été examinée au MEB après inclusion dans de la résine époxy et polissage à cœur. La **figure V.18** donne le résultat de ces observations. On constate l'existence de zones claires dispersées dans une matrice plus foncée. Les zones claires apparaissent étirées parallèlement à l'axe de la fibre. Elles doivent être plus riches en éléments lourds, c'est-à-dire en bismuth.

Une analyse élémentaire des zones claires et de la matrice plus foncée a été tentée par microsonde EDX. La cartographie obtenue pour les quatre éléments bore, zinc, bismuth et oxygène est présentée dans la **figure V.19**.

On constate de très faibles écarts de concentration entre les deux zones en ce qui concerne l'oxygène (moins concentré dans la zone claire) et le bismuth (plus concentré dans la zone claire). Aucune différence n'est visible pour le zinc et le bore. Ces résultats accréditent l'hypothèse de la présence d'un composé plus riche en bismuth dans les zones claires mais en très faible concentration et difficile à quantifier. Ces résultats sont en accord

avec le spectre de diffraction X d'une fibre broyée qui ne permet pas de détecter de phase parasite. Ils peuvent également expliquer la présence du pic endothermique supplémentaire observé à 597,4 °C, mais pas dans la bibliographie. Ce pic endothermique a été observé sur la poudre de BZBO utilisée pour charger le creuset (**fig. V.3**), ce qui signifie que le composé serait présent dès le départ. Ceci reste toutefois à confirmer.

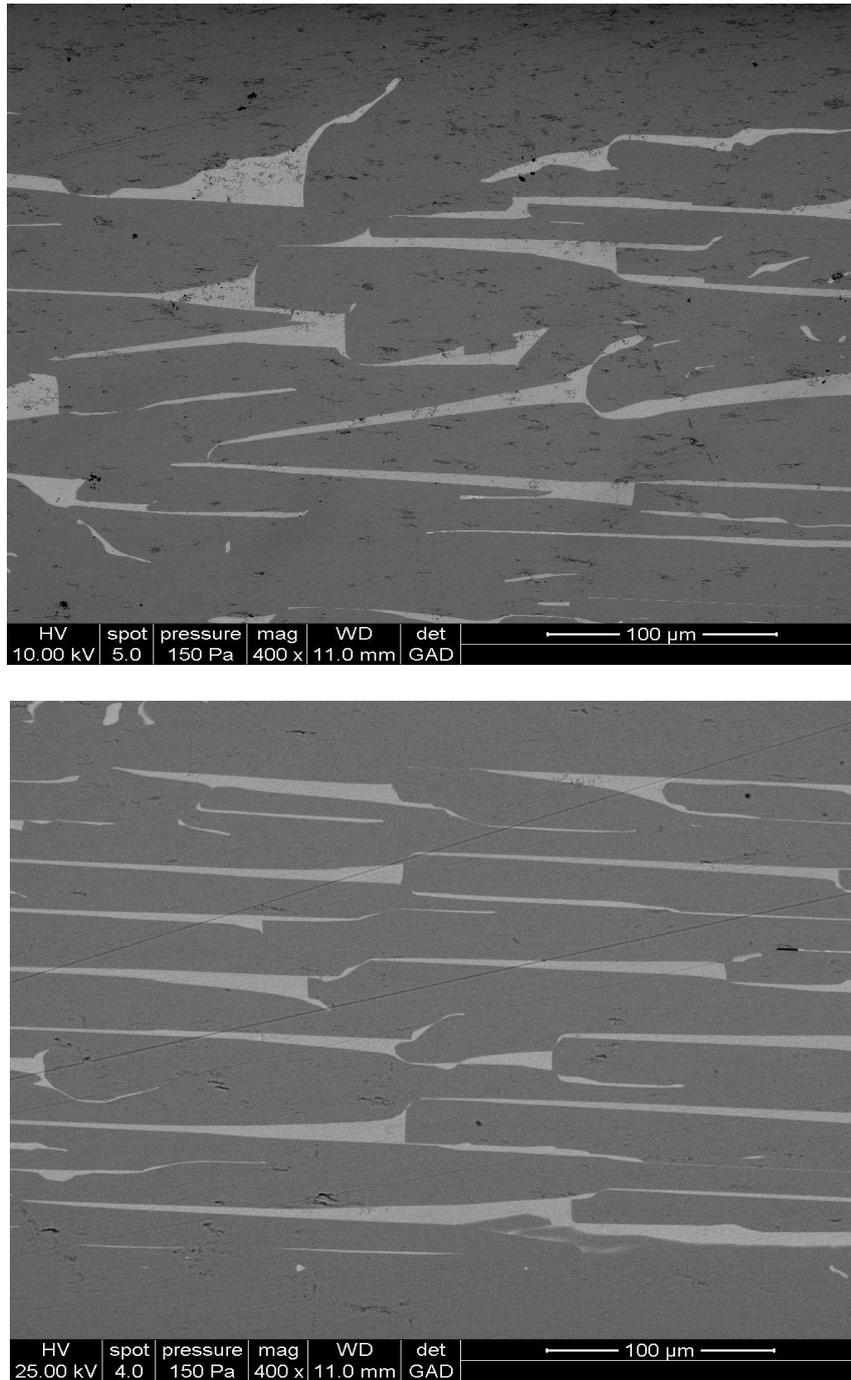


Fig V.18: Images MEB de deux régions différentes du cœur d'une fibre de BZBO

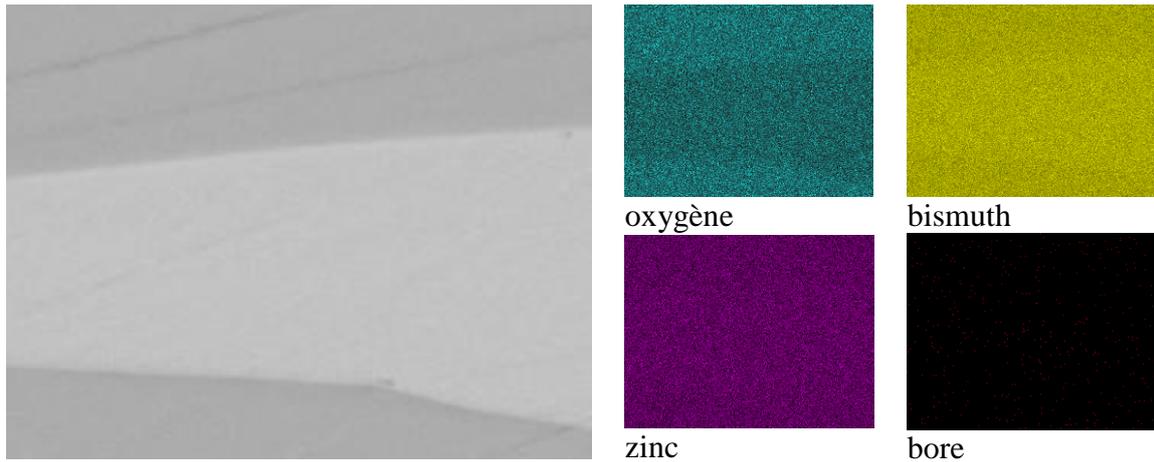


Fig V.19: Cartographie EDX des éléments dans les deux zones des fibres de BZBO

V.3.c – Spectroscopie Raman

Aucun spectre Raman de BZBO n'est disponible dans la bibliographie. Tous les spectres Raman ont été obtenus dans les mêmes conditions de mesure, à température ambiante sans polarisation. La **figure V.20** donne le spectre de diffusion Raman d'une fibre de BZBO tirée avec une vitesse de $0,2 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$.

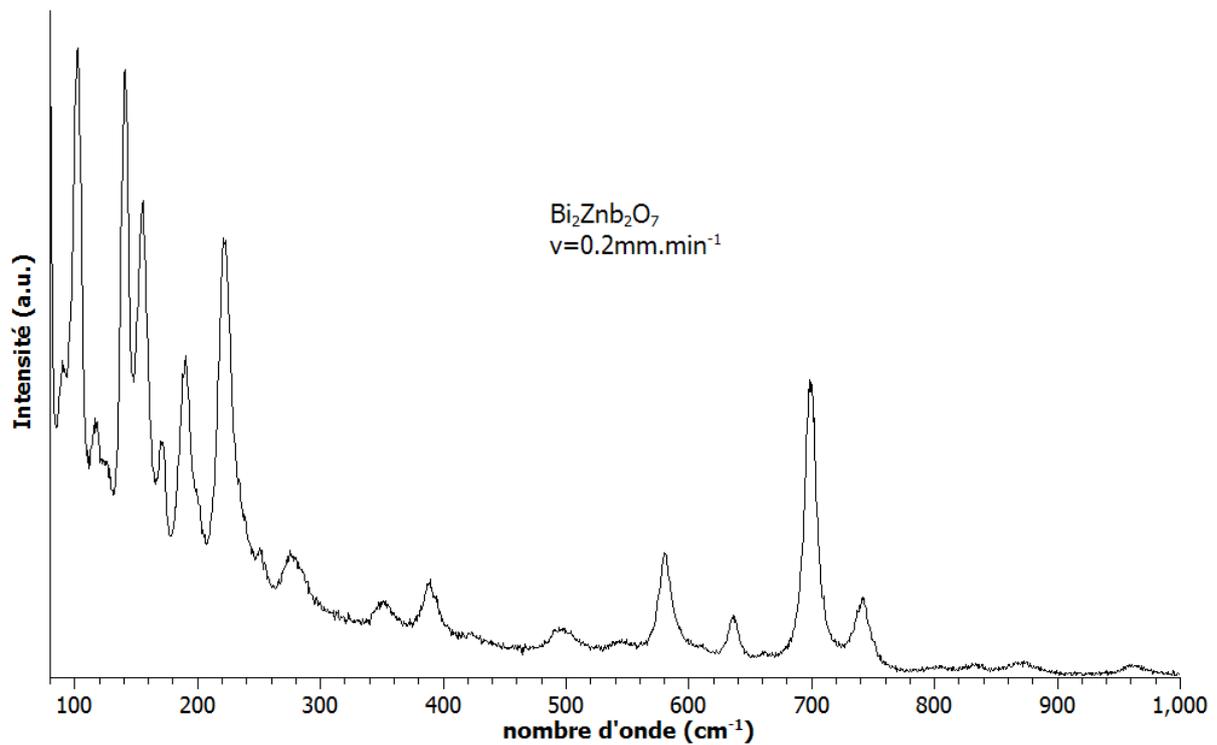


Fig V.20: Spectre de diffusion Raman à température ambiante pour une fibre de BZBO

Il est composé de pics bien résolus même dans le domaine des basses fréquences. Le **tableau V.2** donne la position des différents pics observés.

Tableau V.2: Positions des pics Raman d'une fibre cristalline de $\text{Bi}_2\text{ZnB}_2\text{O}_7$ (BZBO)

Fibre	Fréquences Raman (cm^{-1})
$\text{Bi}_2\text{ZnB}_2\text{O}_7$	90/102/117/127/141/156/171/191/221/251/277/351/389/423/496/544/581/638 /700/741/833/870/961

1/ Homogénéité des fibres

L'homogénéité en composition des fibres de BZBO a été caractérisée par spectroscopie Raman de la même manière que pour les fibres de KLN ou CBF. La **figure V.21** montre les spectres de diffusion Raman obtenus le long de l'axe d'une fibre de BZBO tirée avec une vitesse de $0,075 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$. Ils ne montrent aucune évolution de l'intensité, ni de la fréquence pour toutes les bandes existantes. Ce qui indique que les fibres possèdent une bonne homogénéité sur toute la longueur.

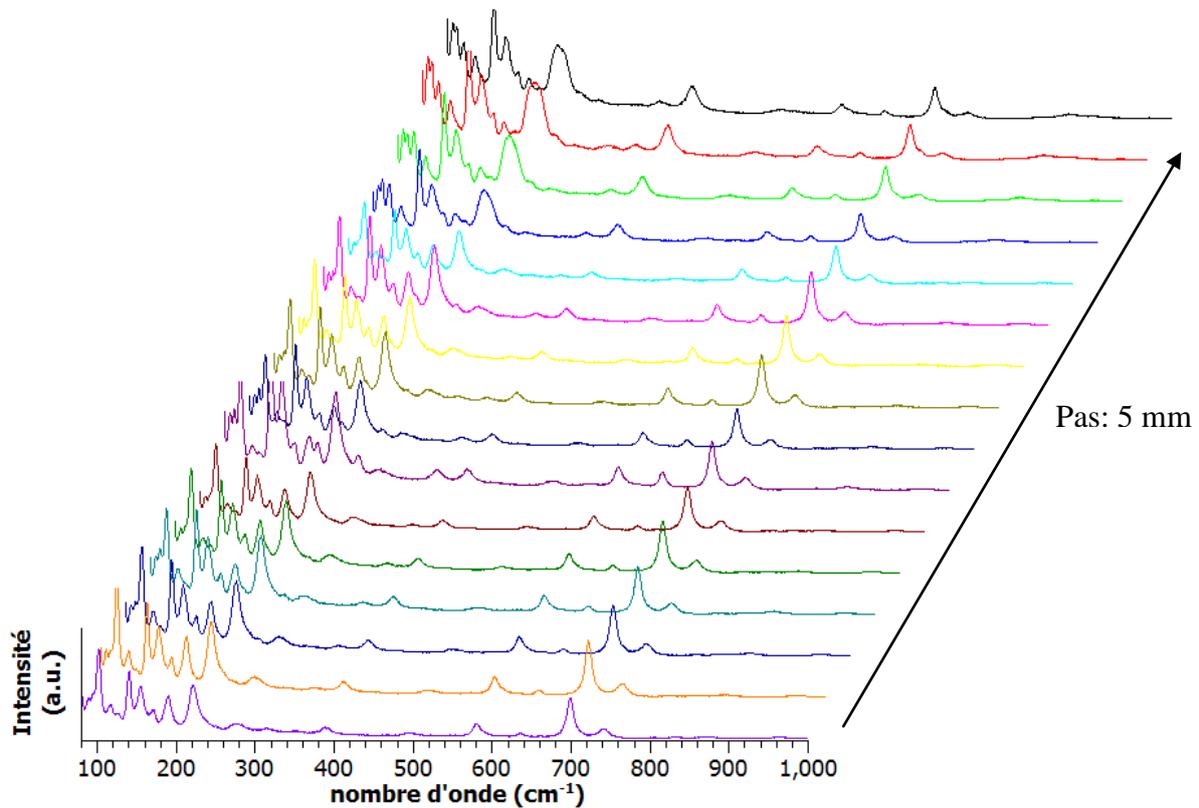


Fig V.21: Spectres Raman d'une fibre de BZBO tout au long de l'axe de la fibre

V.4 – Conclusion

Pour la première fois, des fibres cristallines de borate de zinc et bismuth $\text{Bi}_2\text{ZnB}_2\text{O}_7$ (BZBO) ont été obtenues par la technique de la micro-goutte pendante. Cependant, les cristaux obtenus possèdent une couleur jaune-rouge plus ou moins prononcée dont l'origine a été étudiée par XPS et MEB. Il apparaît que l'hypothèse la plus vraisemblable pour expliquer cette coloration est, non pas que le bismuth est au degré d'oxydation +V comme le suggèrent les mesures XPS, mais qu'il est bien au degré d'oxydation +III et que la coloration est due à la présence d'un composé plus riche en bismuth que BZBO que les analyses en microsonde EDX n'ont pas permis d'identifier. Néanmoins, les mesures de spectroscopie Raman montrent que les fibres sont homogènes en composition tout au long de l'axe de croissance.

L'exploitation des fibres de BZBO ne pourra se faire que lorsque le problème de la coloration sera résolu. Pour cela, des conditions de tirage différentes (atmosphère, creuset,...) et de préparation du matériau de départ doivent être étudiées.

Références

- {Bar-2005}* J. Barbier, N. Penin, L.M. Cranswick, Chem. Mater., 17 (2005) 3130
- {Bec-1999}* P. Becker, J. Liebertz, L. Bohaty, J. Crystal Growth, 203 (1999) 149
- {Cho-1996}* B.V.R. Chowdari, Zhou Rong, Solid State Ionics, 86-88 (1996) 527
- {Li-2009}* N. Li, P. Fu, Y. Wu, J. Zhang, J. Cryst. Growth, 311 (2009) 3476-3478
- {Li-2009a}*: F. Li, X. Hou, S. Pan and X. Wang, Chem. Mater, 21 (2009) 2846-2850
- {Li-2010a}* F. Li, S. Pan, X. Hou, Z. Zhou, J. Cryst. Growth. 312 (2010) 2383-2385
- {Miz-1997}* H. Mizoguchi, H. Kawazoe, H. Hosono, S. Fujitsu, Solid State Comm., 104 (1997) 705
- {Res-2008}*: A.H. Reshak, X. Chen, I.V. Kityk, S. Auluck, K. Iliopoulos, S. Couris, R. Khenata, Current opinion in Solid State and Materials Science 12 (2008) 26-31
- {Rey-1993}* H.J. Reyher, U. Hellwig, O. Thiemann, Phys. Rev. B, 47 (1993) 5638
- {Uch-1996}* K. Uchida, A. Ayame, Surface Science, 357-358 (1996) 170
- {Wag-1979}*: C.D. Wagner, W.M. Riggs, L.E. Davis, J.F. Moulder, G.E. Muilenberg, Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy (1979)
- {Zal-2010}*: R. Zalecki, W.M. Woch, M. Kowalik, A. Kolodziejczyk and G. Gritzner, Acta Physica Polonica A 118 (2010) 393-395

Conclusion générale

Au cours de ce travail, nous avons étudié la croissance de fibres cristallines de trois matériaux : KLN, CBF et BZBO, au comportement à la fusion différent, par la technique de la micro-goutte pendante. Les cristaux obtenus ont été caractérisés par les techniques adéquates (diffraction des rayons X, spectroscopie Raman, microscopies optique et électronique, XPS, transmission optique,...) afin d'évaluer leur homogénéité, leur qualité cristalline et de définir les conditions de croissance les plus adaptées.

En ce qui concerne KLN (niobate de lithium et potassium), s'agissant d'une solution solide ternaire, nous avons étudié une partie du diagramme de phases liquide-solide nécessaire à la compréhension des phénomènes observés lors de la croissance de fibres de différentes compositions. Cette étude a été basée sur des mesures d'analyse thermique différentielle et de diffraction des rayons X afin d'identifier les différentes phases en équilibre. Le diagramme obtenu apparaît plus complexe que celui de Scott et coll. disponible jusqu'à maintenant dans la bibliographie. Néanmoins, un tracé indubitable de ce diagramme nécessite l'étude de coupes isopléthiques supplémentaires (notamment $Y = 92,5 - X$) afin de pouvoir définir plus précisément les nappes de cristallisation des composés mis en jeu.

Parallèlement à cette étude, des fibres de KLN de composition $K_3Li_{2-x}Nb_{5+x}O_{15+2x}$ ($-0,5 \leq x \leq 0,3$) ont été élaborées et caractérisées essentiellement par spectroscopie Raman. Il apparaît que les conditions de tirage utilisées permettent d'obtenir des fibres de bonne qualité, transparentes, sans défauts macroscopiques et homogènes en composition sur toute la longueur. Cependant, l'orientation des cristaux dans la bonne direction reste encore une difficulté à résoudre ainsi que le contrôle de la température initiale du bain qui entraîne apparemment une modification de composition (évaporation possible d'oxydes de lithium et/ou potassium) comme le montre l'étude Raman de l'évolution de la bande de vibration interne ν_2 des octaèdres de niobium (autour de 650 cm^{-1}) avec le taux d'oxyde de niobium.

Pour le fluoroborate de calcium (CBF), nous avons, pour la première fois, obtenu des fibres cristallines de ce matériau à partir d'un flux à base de LiF. Les conditions de croissance des fibres ont été étudiées en termes de relations entre vitesse de tirage et diamètre du capillaire dans la mesure où la viscosité importante du liquide limite l'écoulement de la matière dans le capillaire. Comme nous avons pu le déduire de l'application de l'équation de Navier-Stokes, pour une vitesse de tirage donnée, il existe un diamètre minimal à respecter pour le capillaire afin d'obtenir des cristaux transparents et de bonne qualité. A la vitesse de

tirage minimale disponible sur notre appareillage ($0,05 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$), le diamètre du capillaire doit être de 0,9 à 1 mm. Dans ces conditions, les fibres obtenues sont transparentes, exemptes de défauts macroscopiques et d'inclusions et homogènes en composition sur toute la longueur.

Il reste cependant à définir les conditions de dimensions du capillaire à appliquer pour des vitesses de tirage supérieures. Il est également nécessaire, dans le but de pouvoir utiliser ces fibres dans des dispositifs optiques, d'obtenir des cristaux ayant la bonne direction pour la réalisation de l'accord de phase nécessaire à la conversion de fréquences.

Parallèlement, nous avons cherché à déterminer le type de réaction impliquée dans la fusion non-congruente de CBF. Pour cela, une étude partielle du diagramme de phases CaO-CaF₂-B₂O₃ par analyse thermique différentielle et diffraction des rayons X a été menée. Il en ressort que la fusion de CBF met en jeu la réaction péritectique se produisant à $1277 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$:

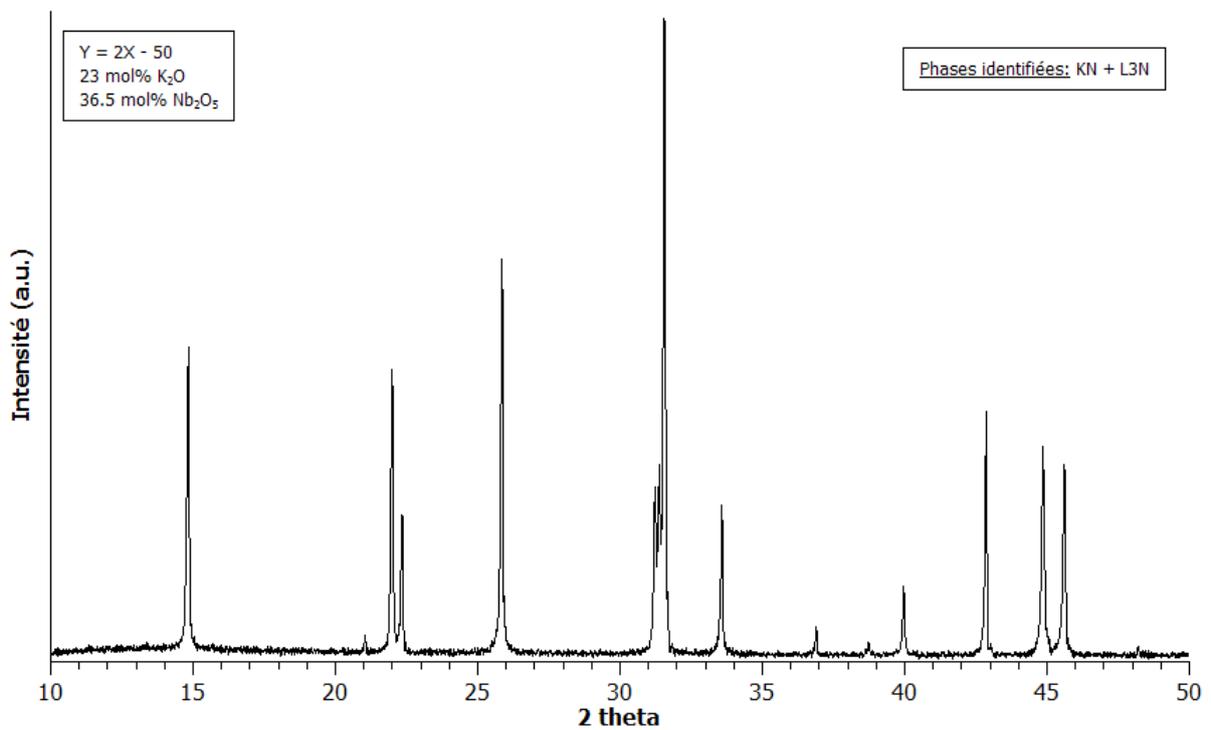
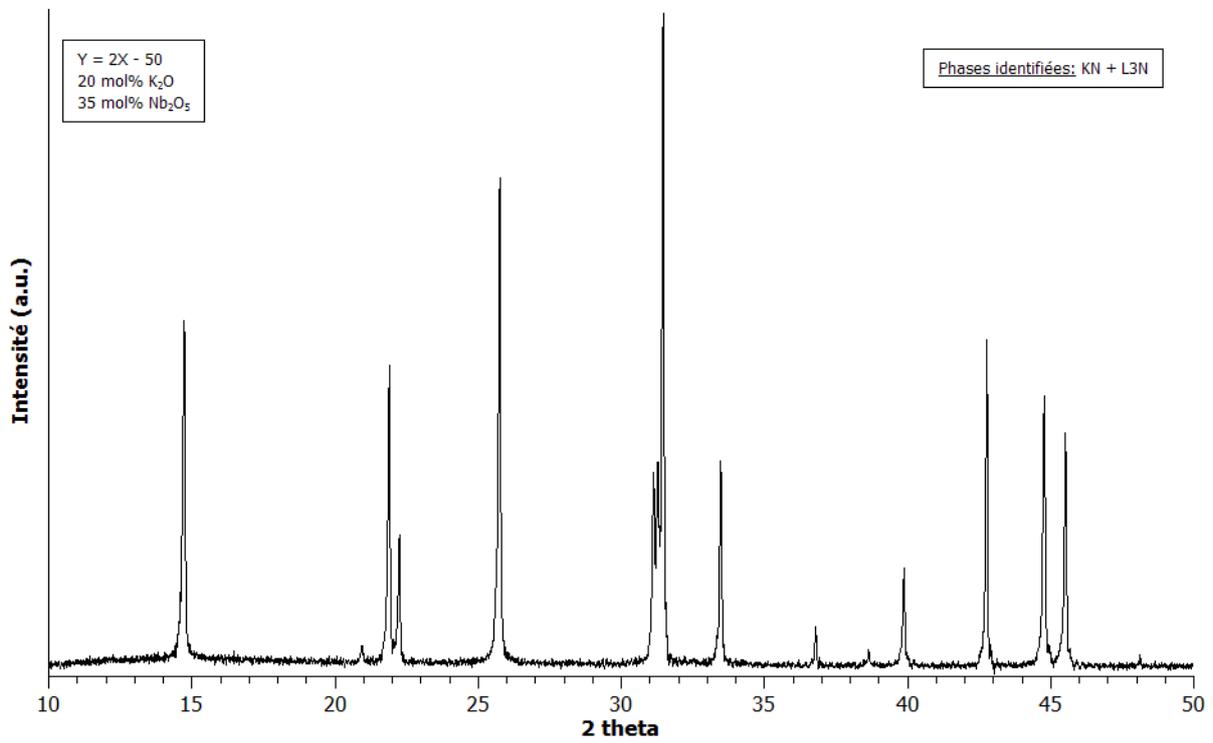


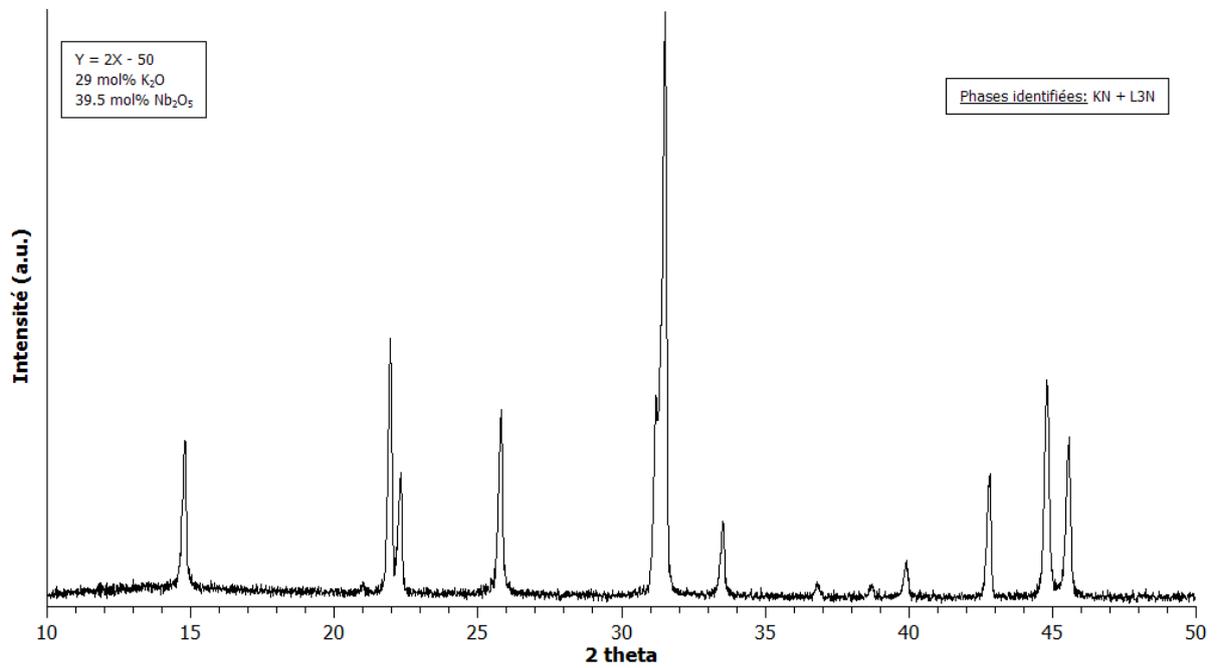
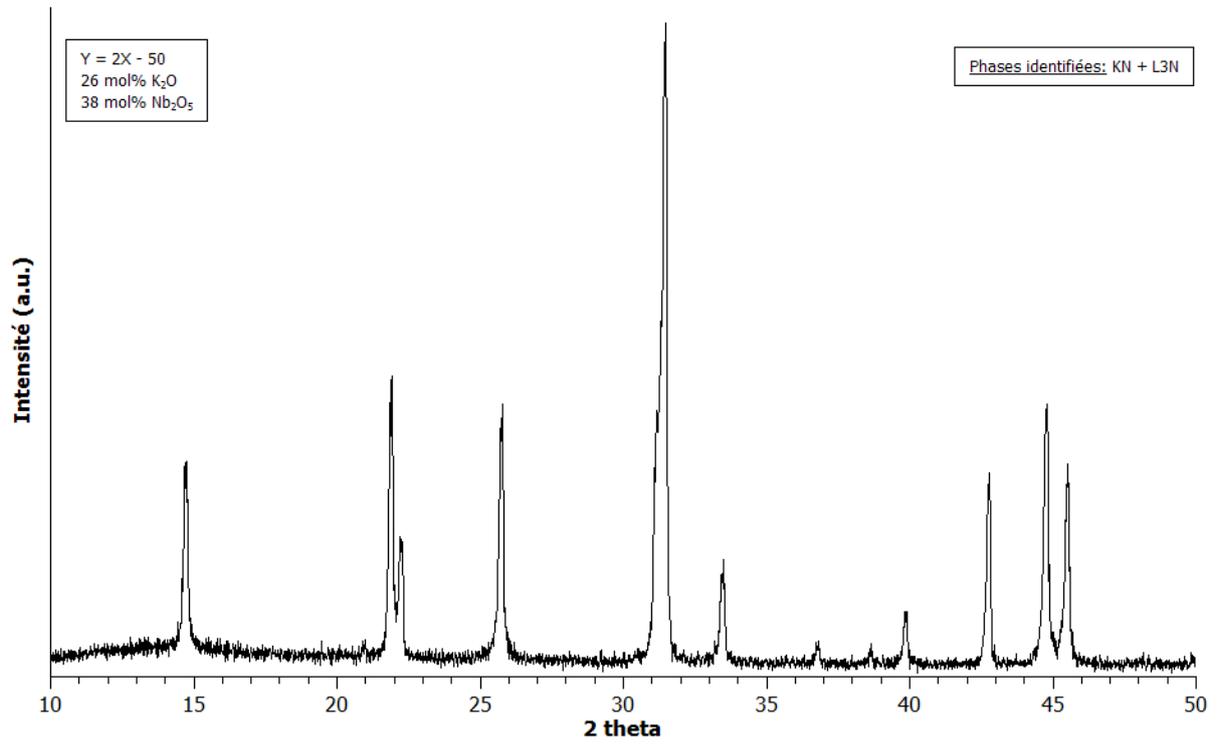
Enfin, pour le borate de bismuth et zinc (BZBO), là encore, nous avons obtenu, pour la première fois, des fibres cristallines. Cependant, les cristaux obtenus, bien qu'homogènes en composition sur toute leur longueur, présentent une couleur jaune-rouge assez prononcée nuisant fortement à une possible utilisation. Une étude des phénomènes susceptibles d'expliquer la coloration des fibres a été conduite par XPS. Il en ressort que la coloration serait due à la présence d'un composé de stoechiométrie indéterminée plutôt qu'à une modification totale de l'état d'oxydation du bismuth (passage de +III à +V) qu'il n'est pas possible d'expliquer simplement.

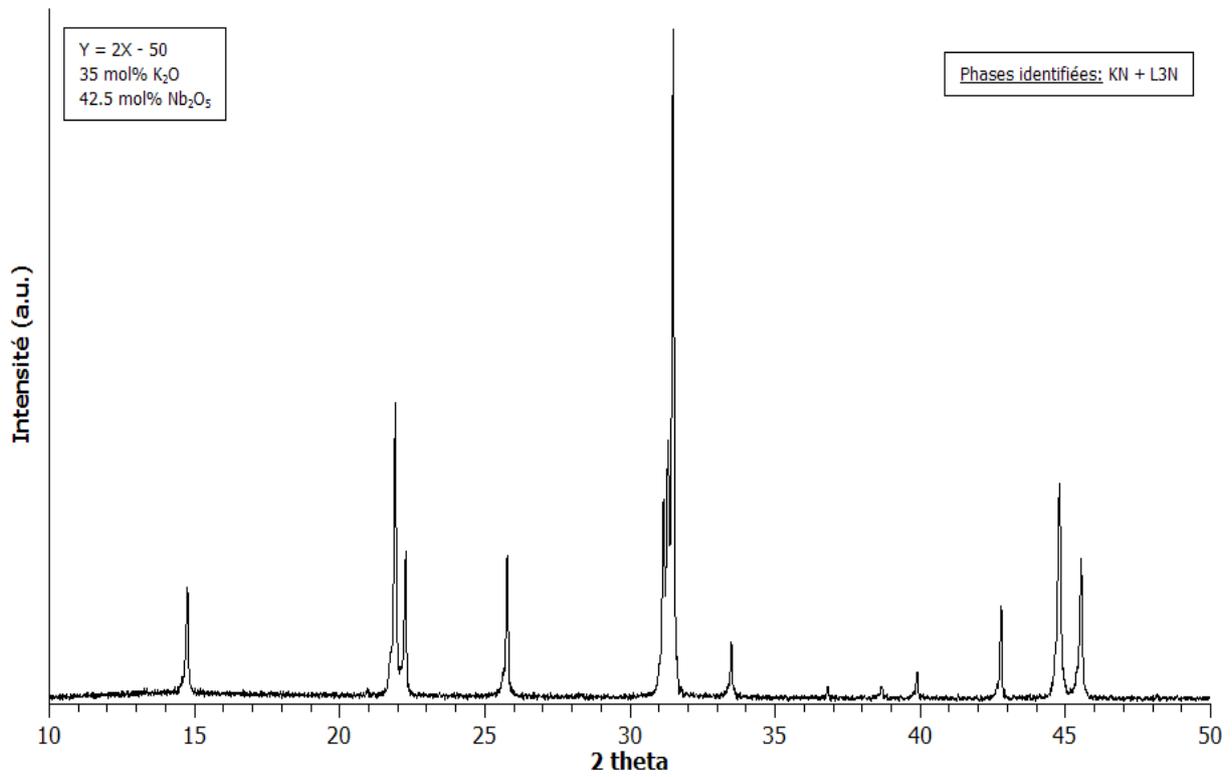
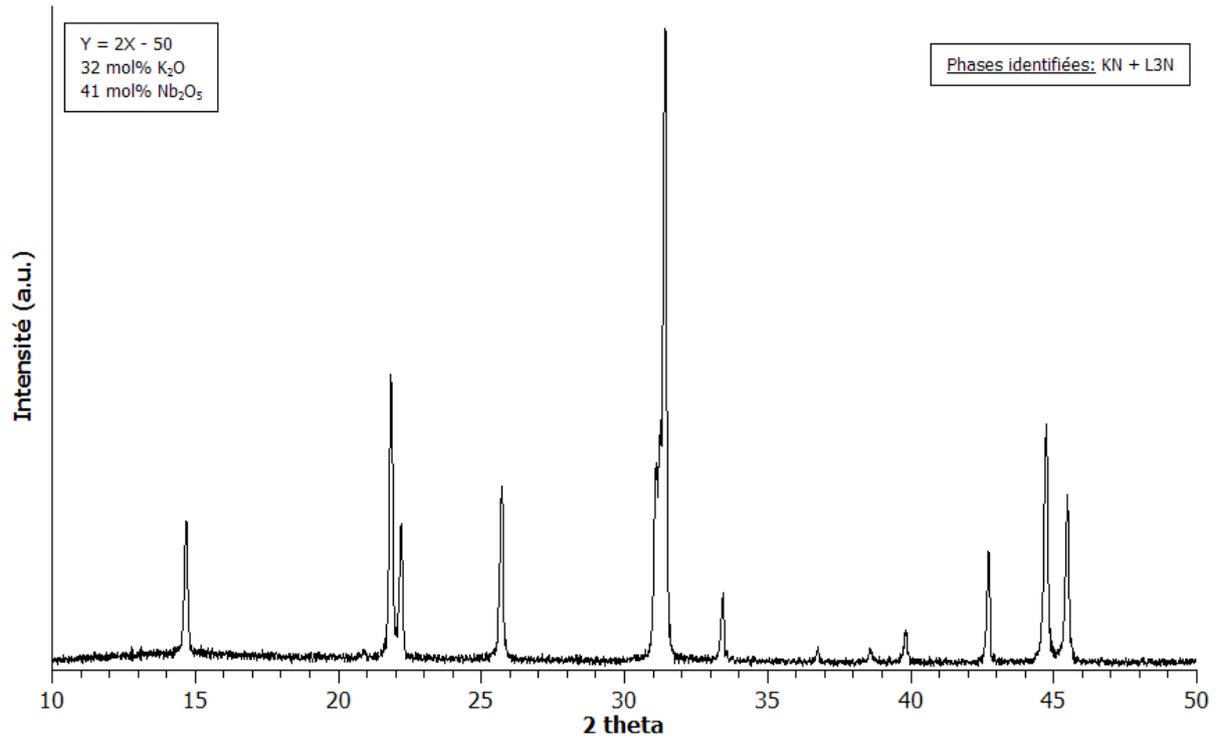
Les perspectives concernant ce matériau sont donc centrées sur la recherche des causes du phénomène de coloration et l'obtention de fibres transparentes exploitables (en particulier, étude de l'influence de la modification des conditions d'obtention de la poudre céramique de départ et des conditions de croissance : nature du creuset, de l'atmosphère,...)

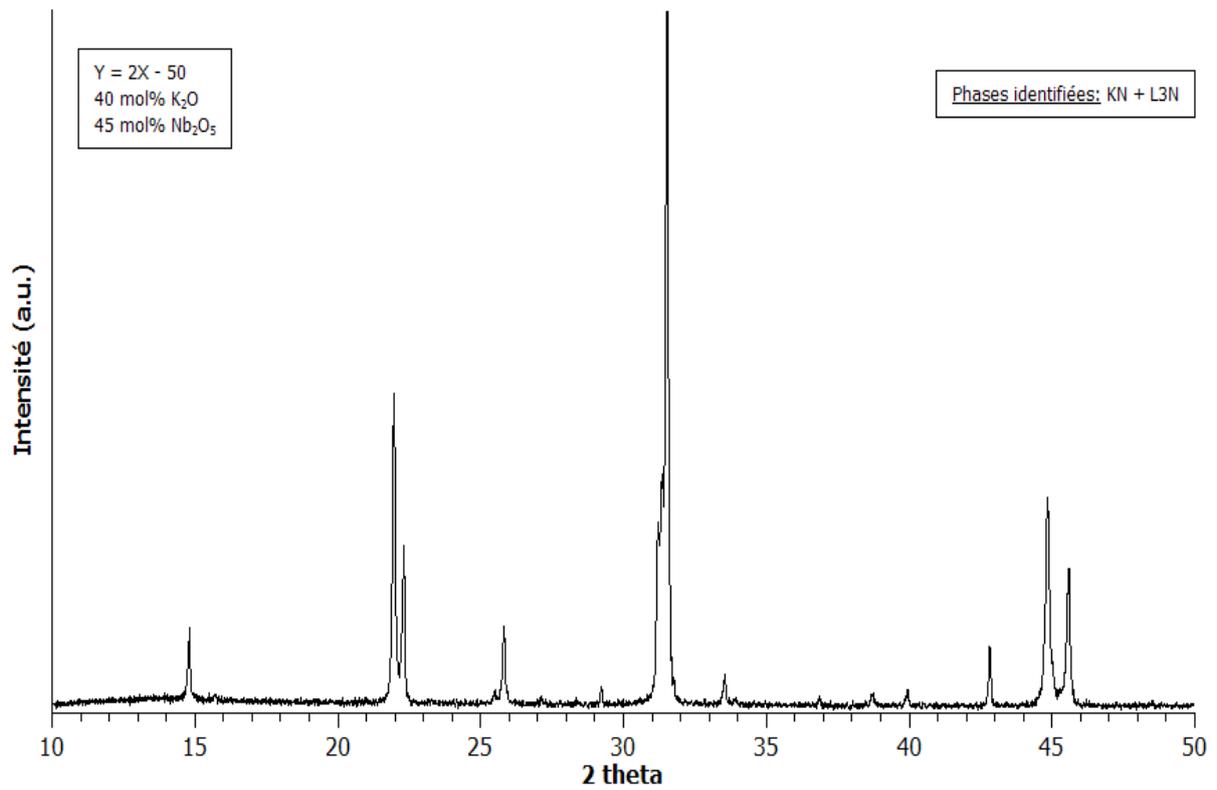
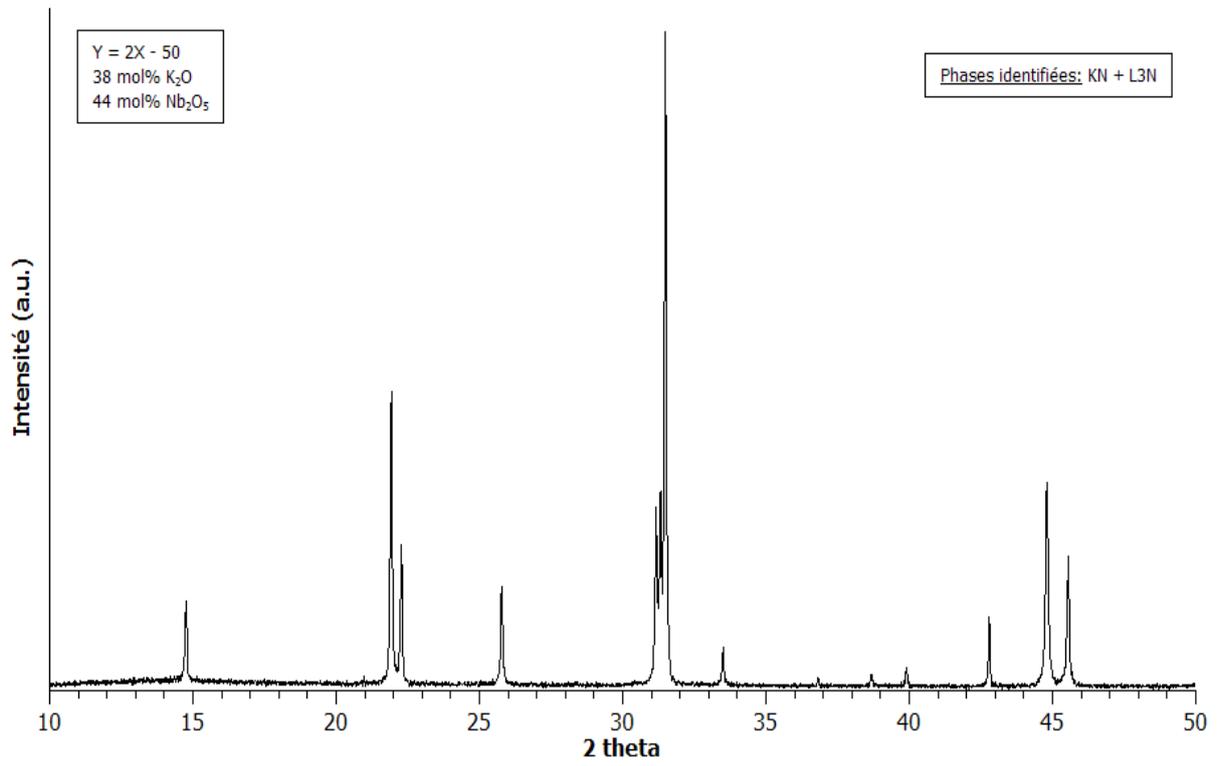
En conclusion, les perspectives d'évolution de ce travail sont variées et concernent l'ensemble des trois matériaux étudiés. Ce travail constitue une base importante pour les travaux futurs qui seront entrepris, notamment, sur les borates et leur application à l'obtention d'un rayonnement laser dans l'UV.

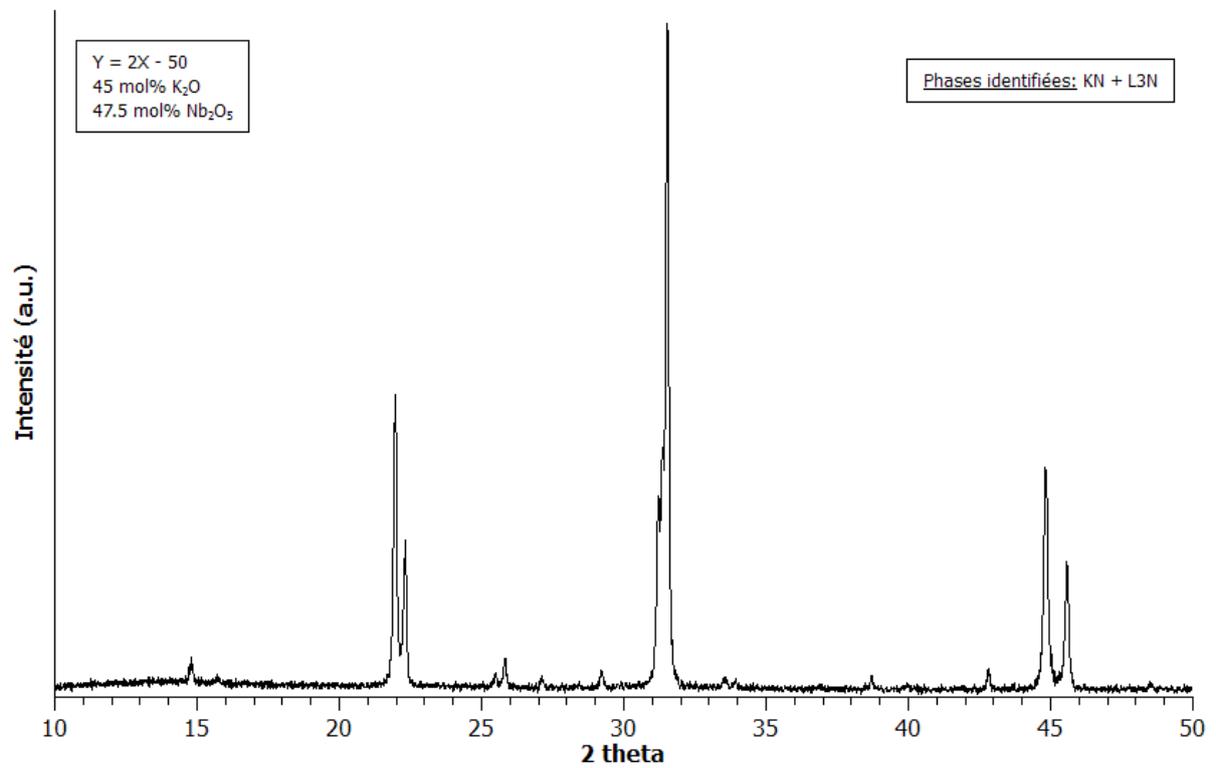
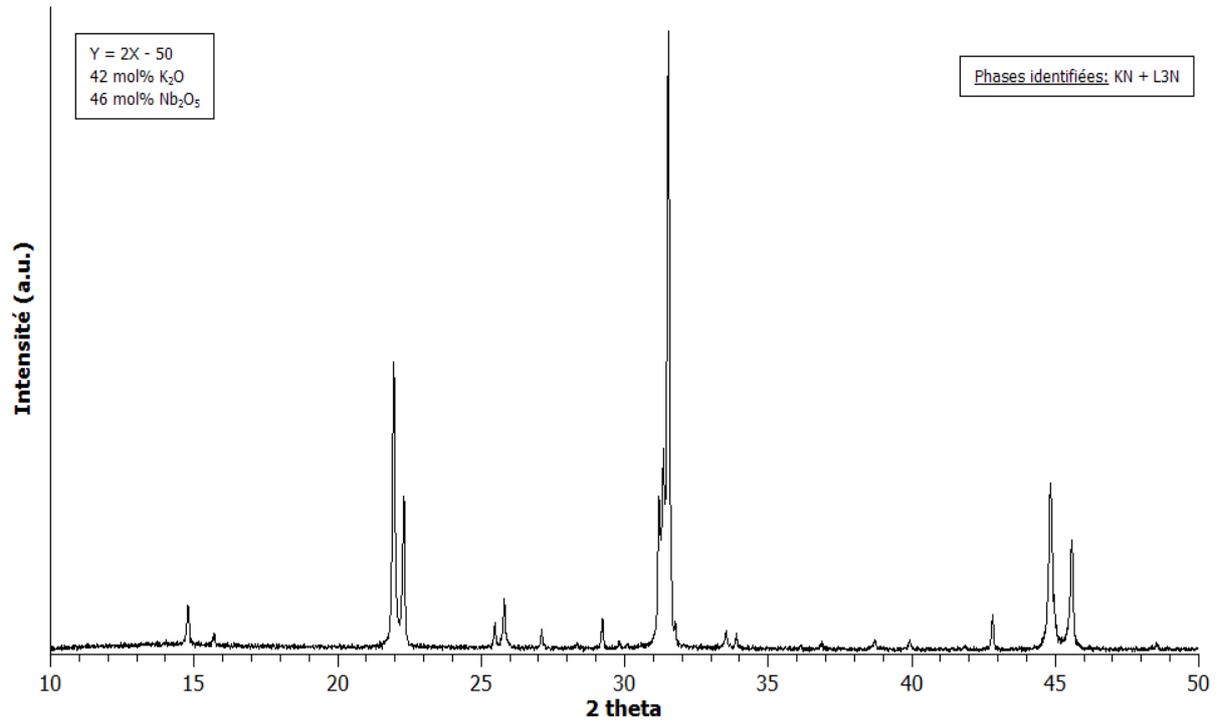
Annexe 1

1/ Compositions étudiées dans la coupe $Y = 2X - 50$ (L3N – KN)

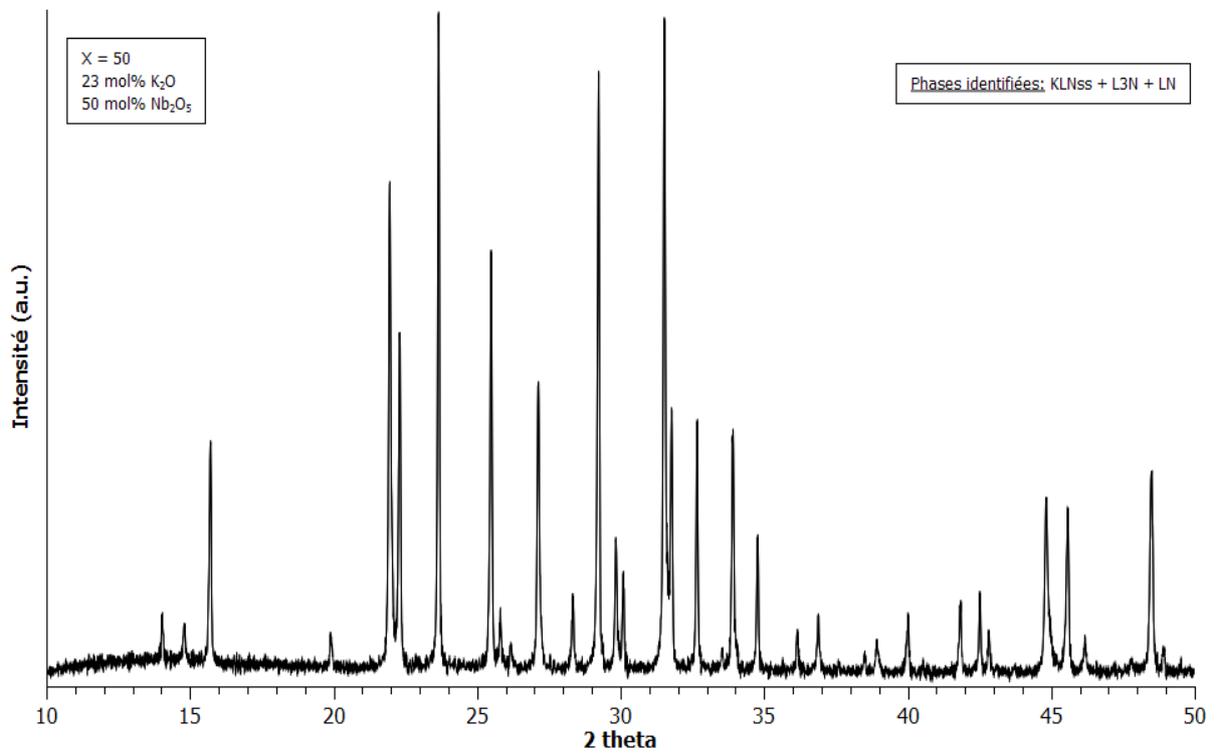
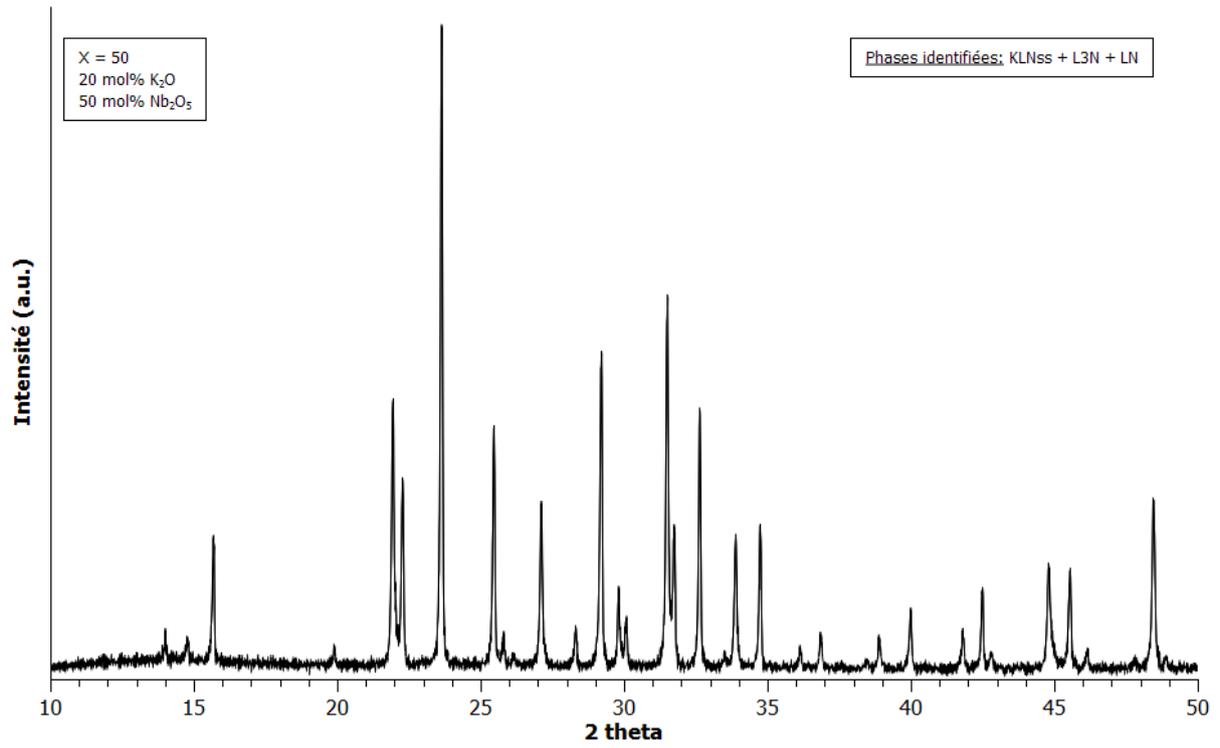


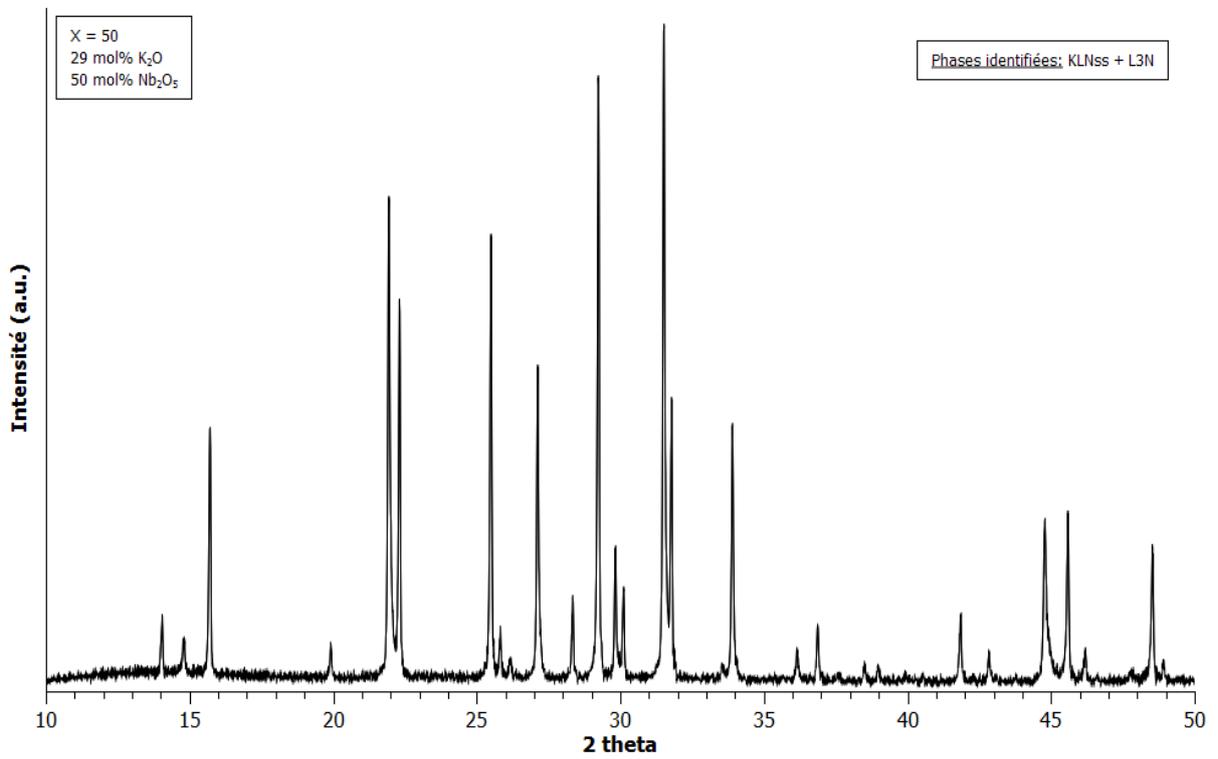
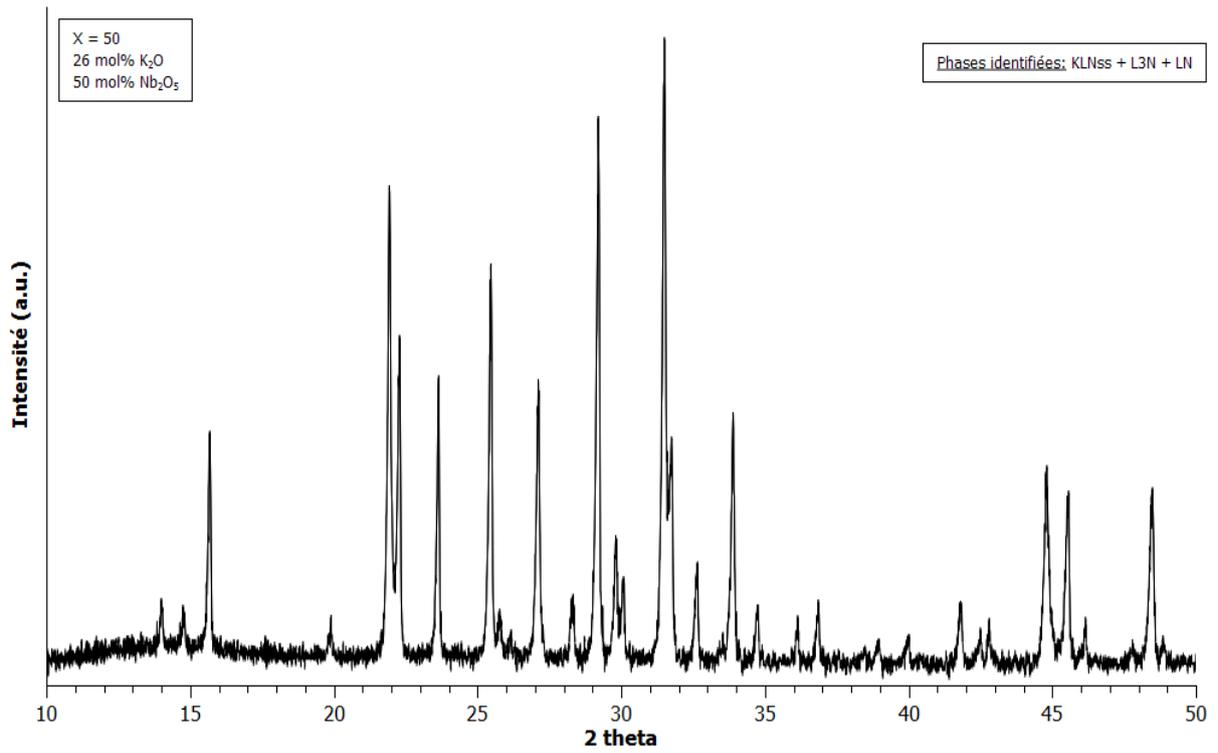


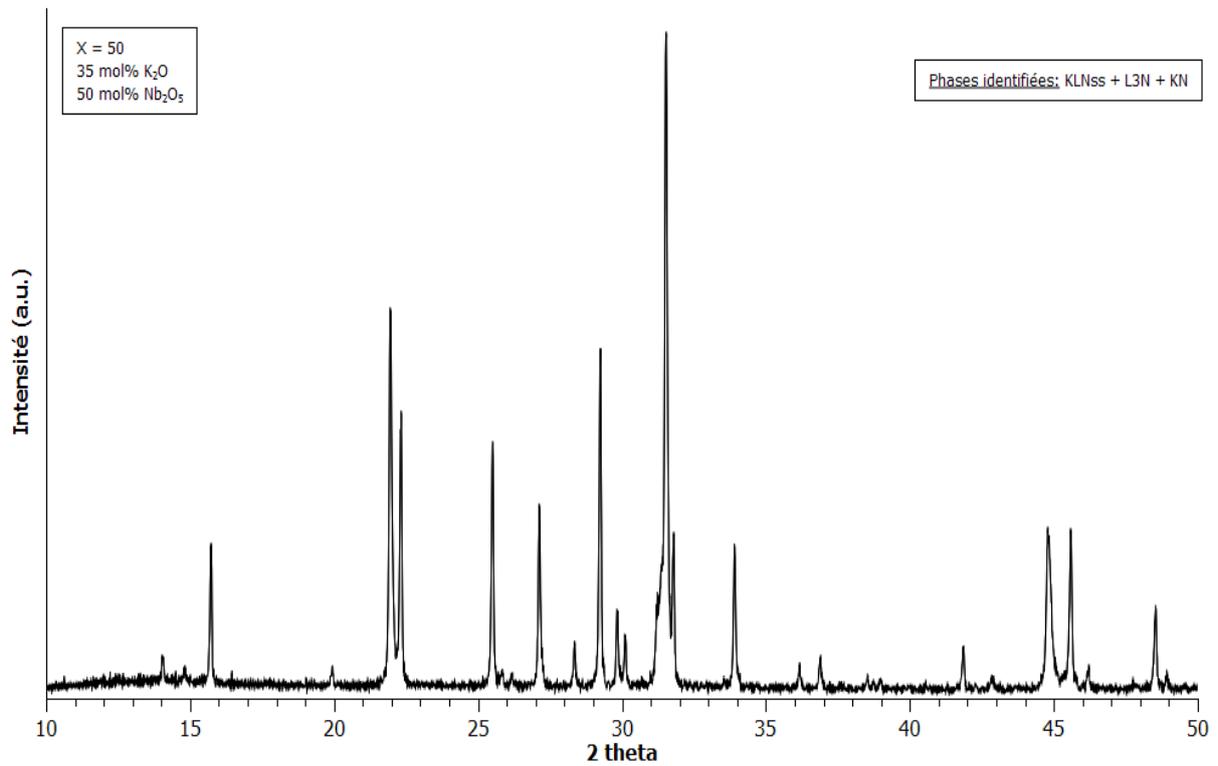
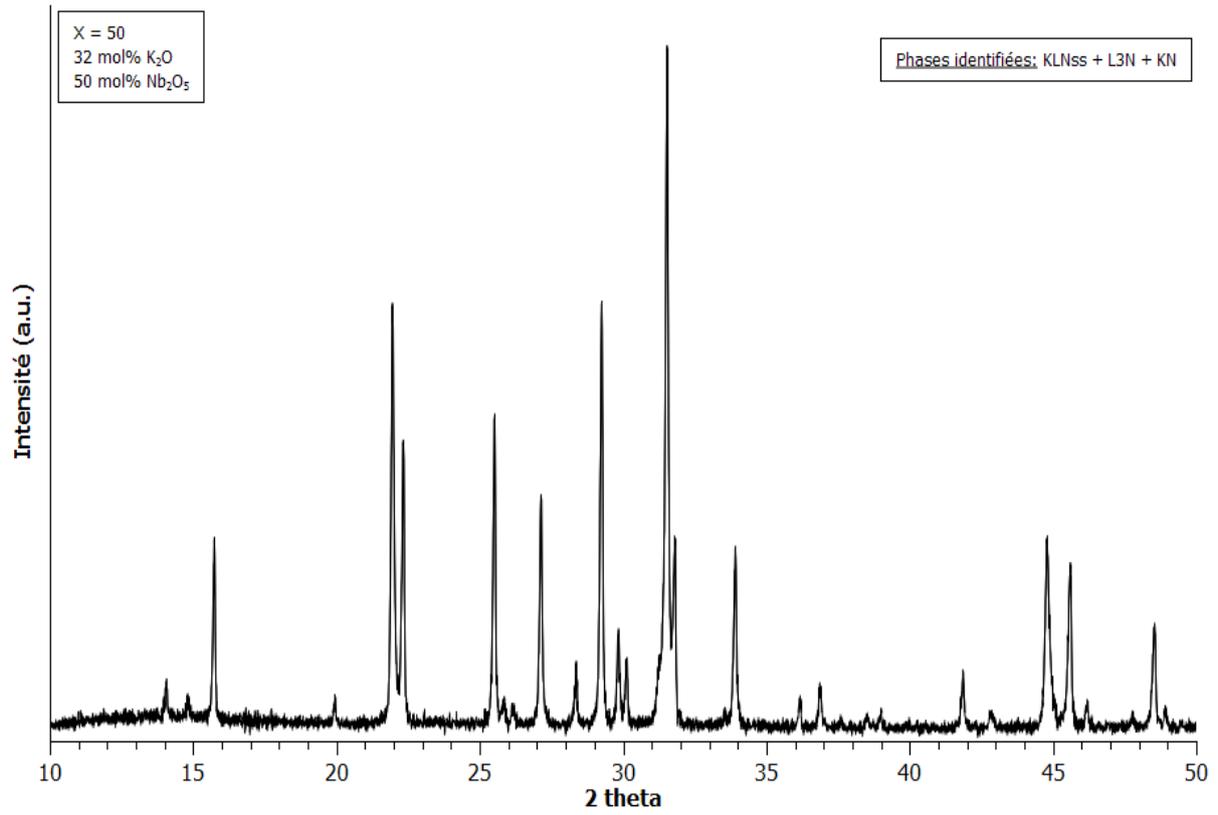


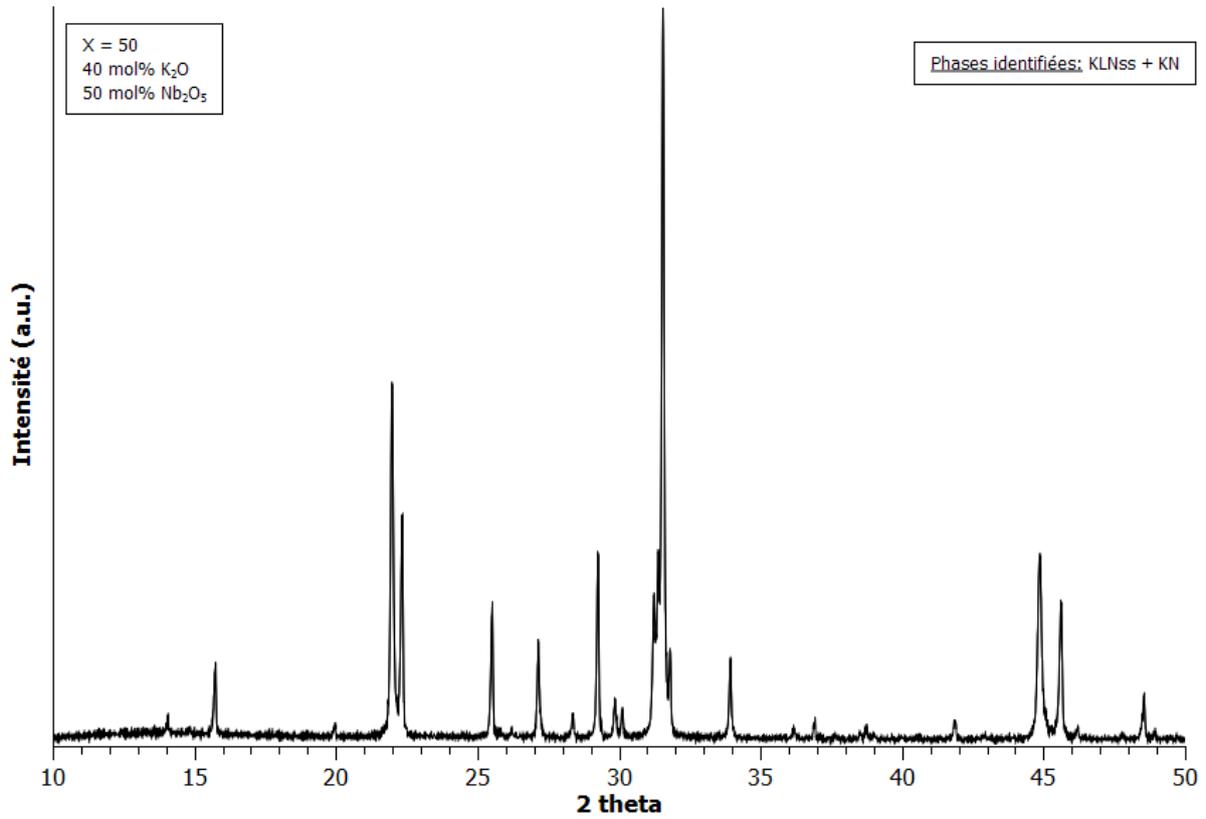
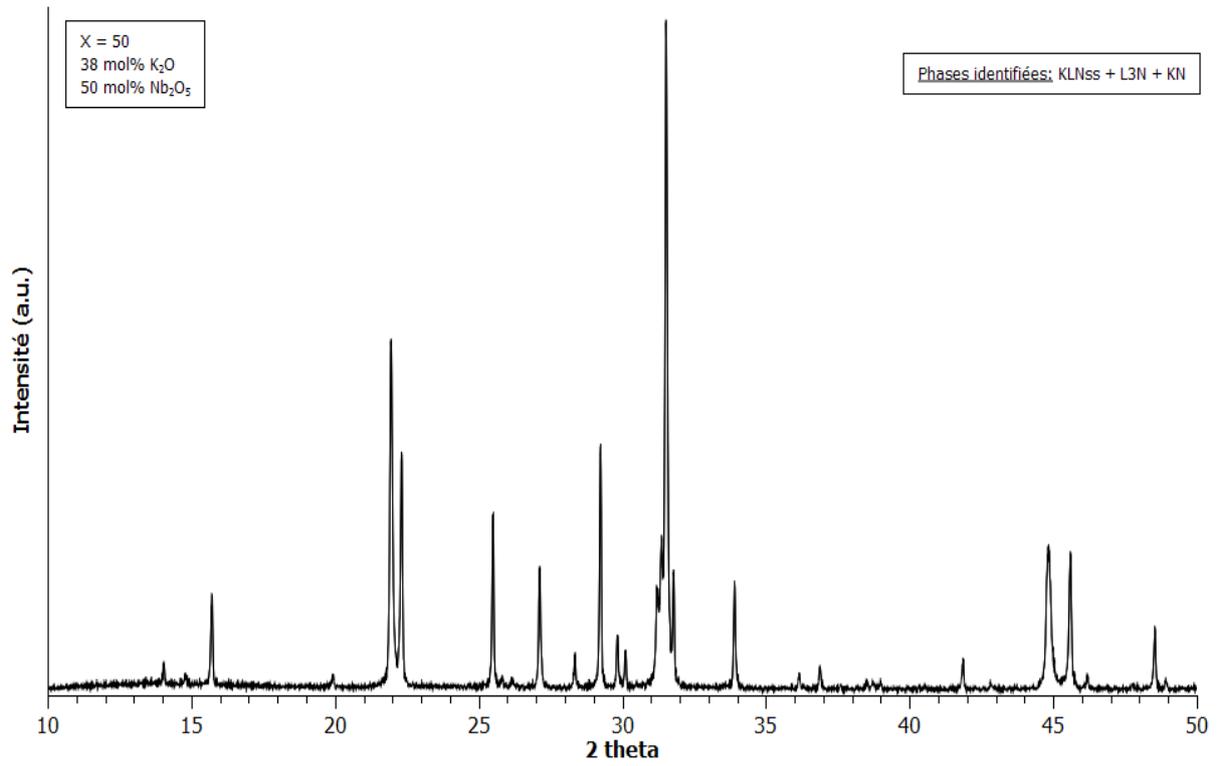


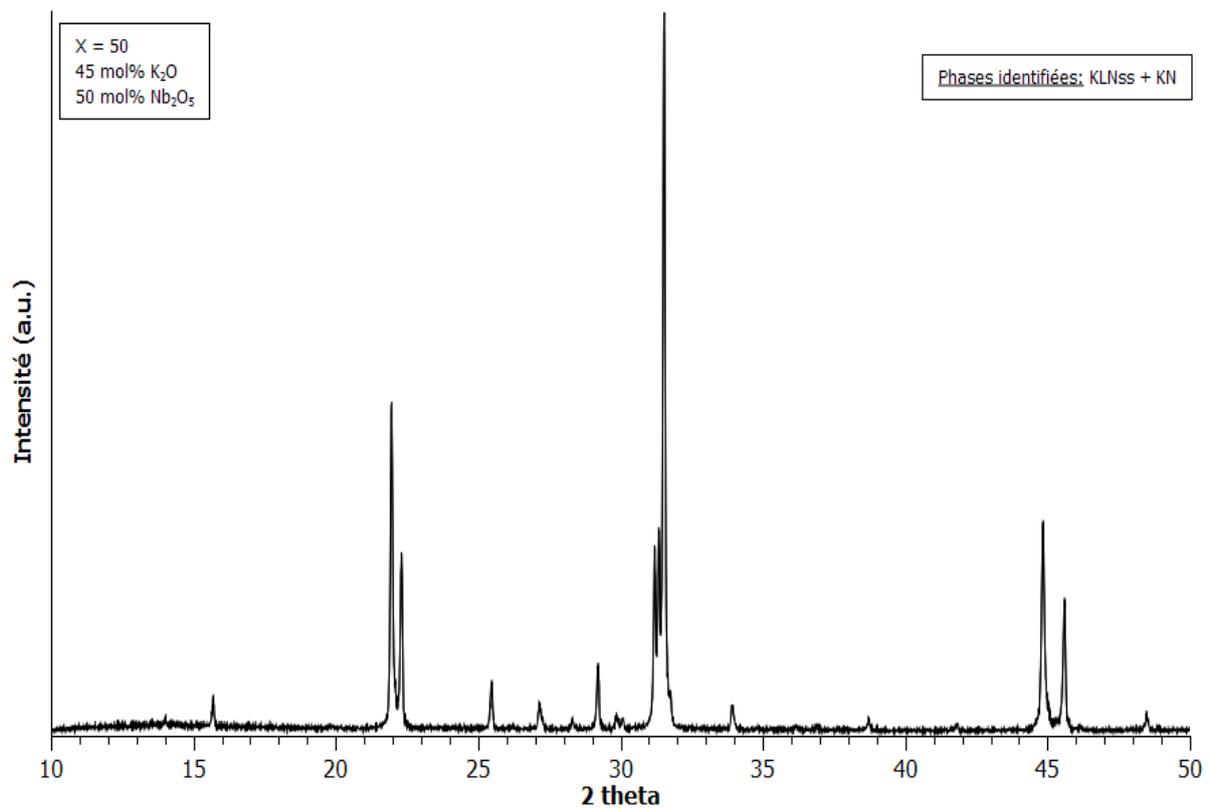
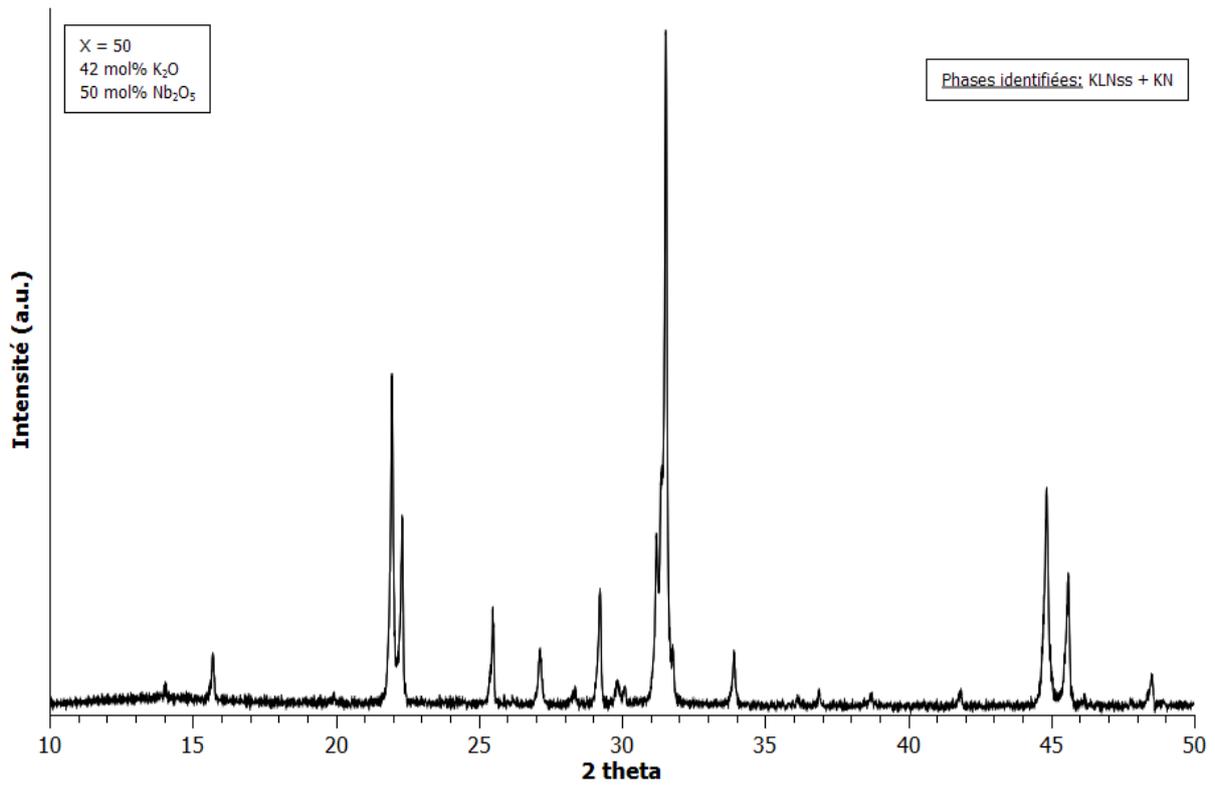
Compositions étudiées dans la coupe X = 50 (LN – KN)



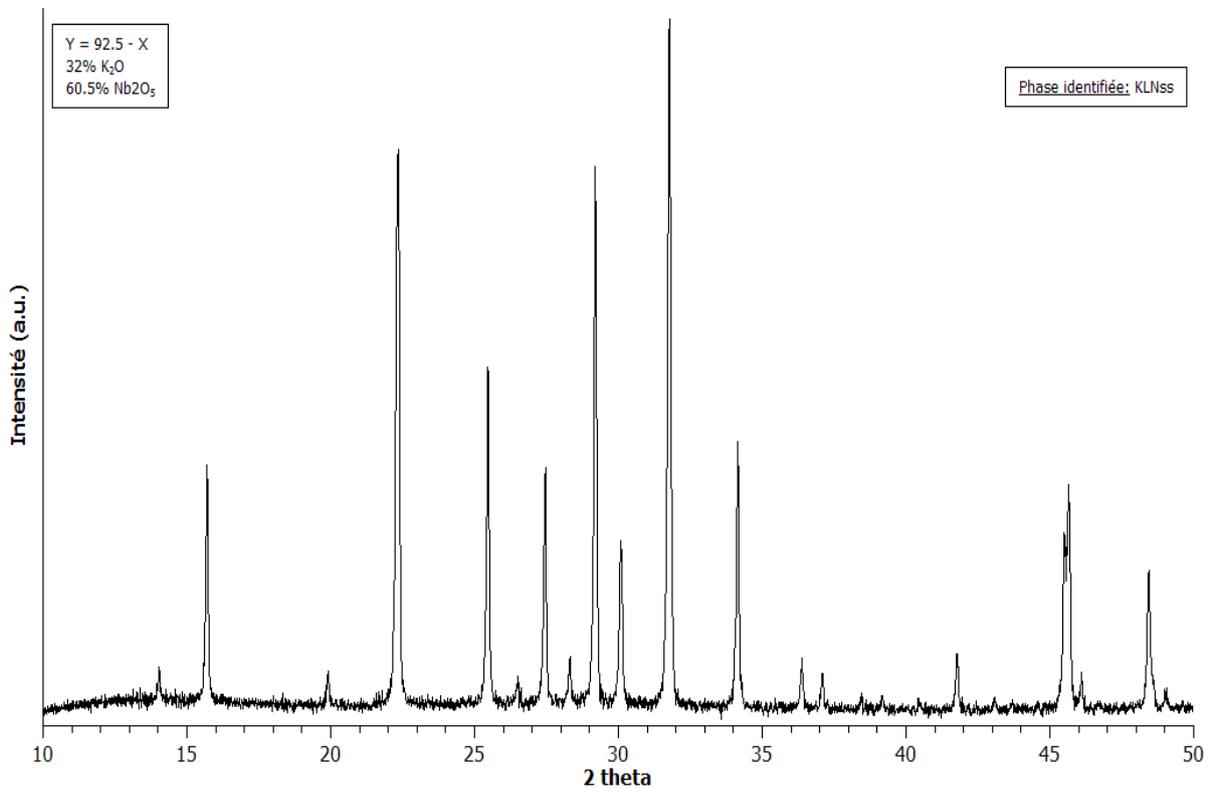
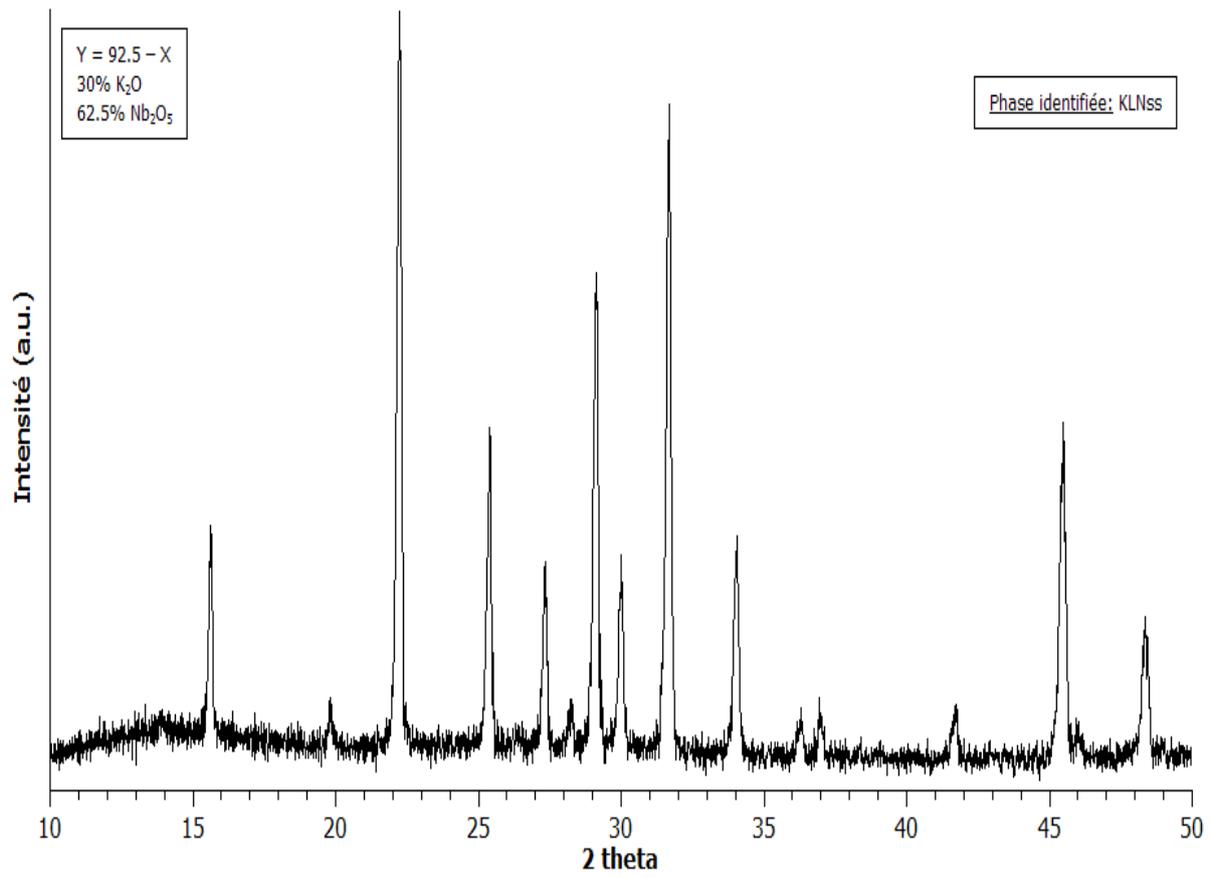


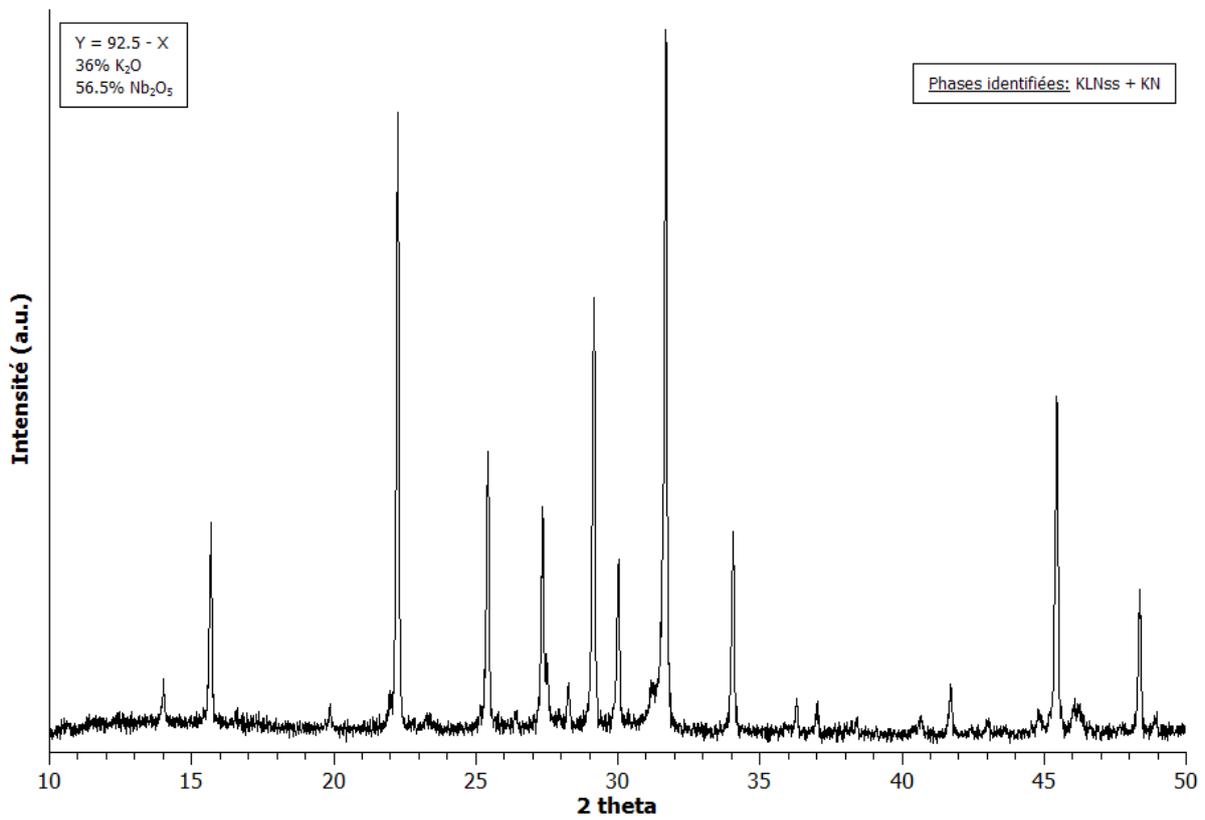
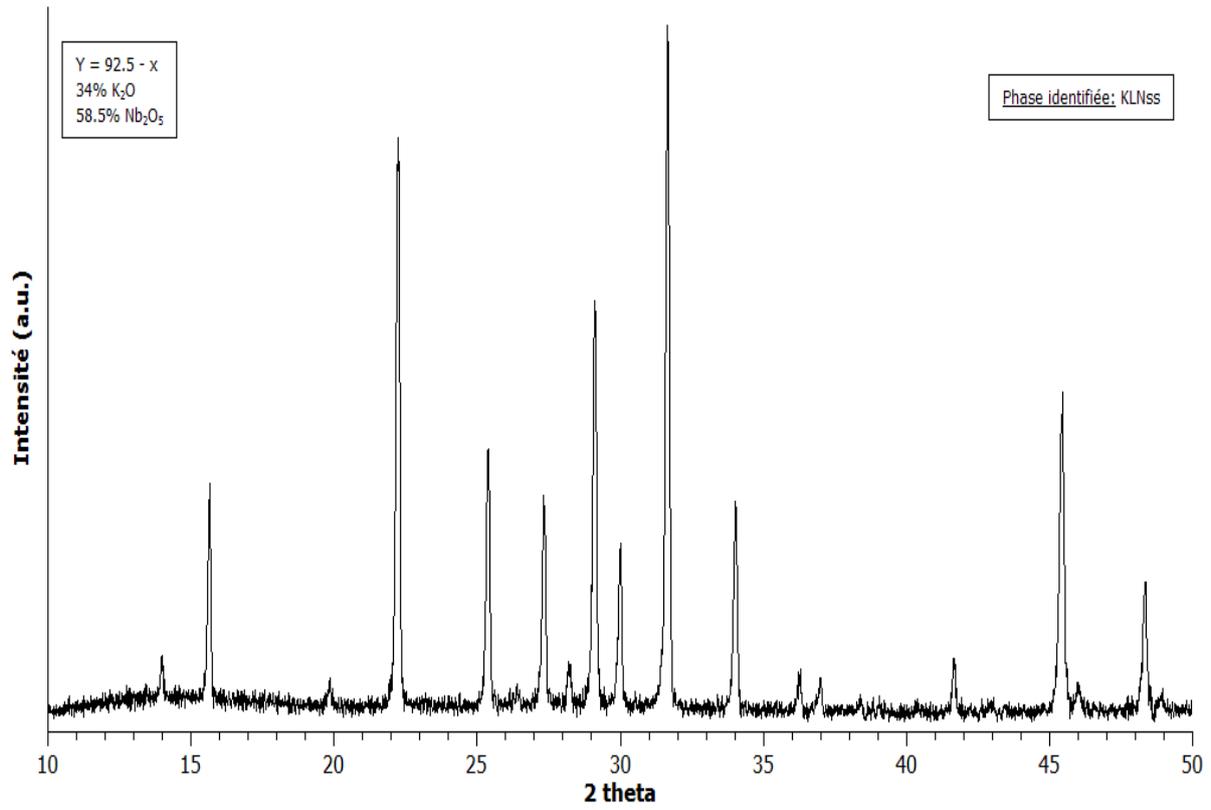


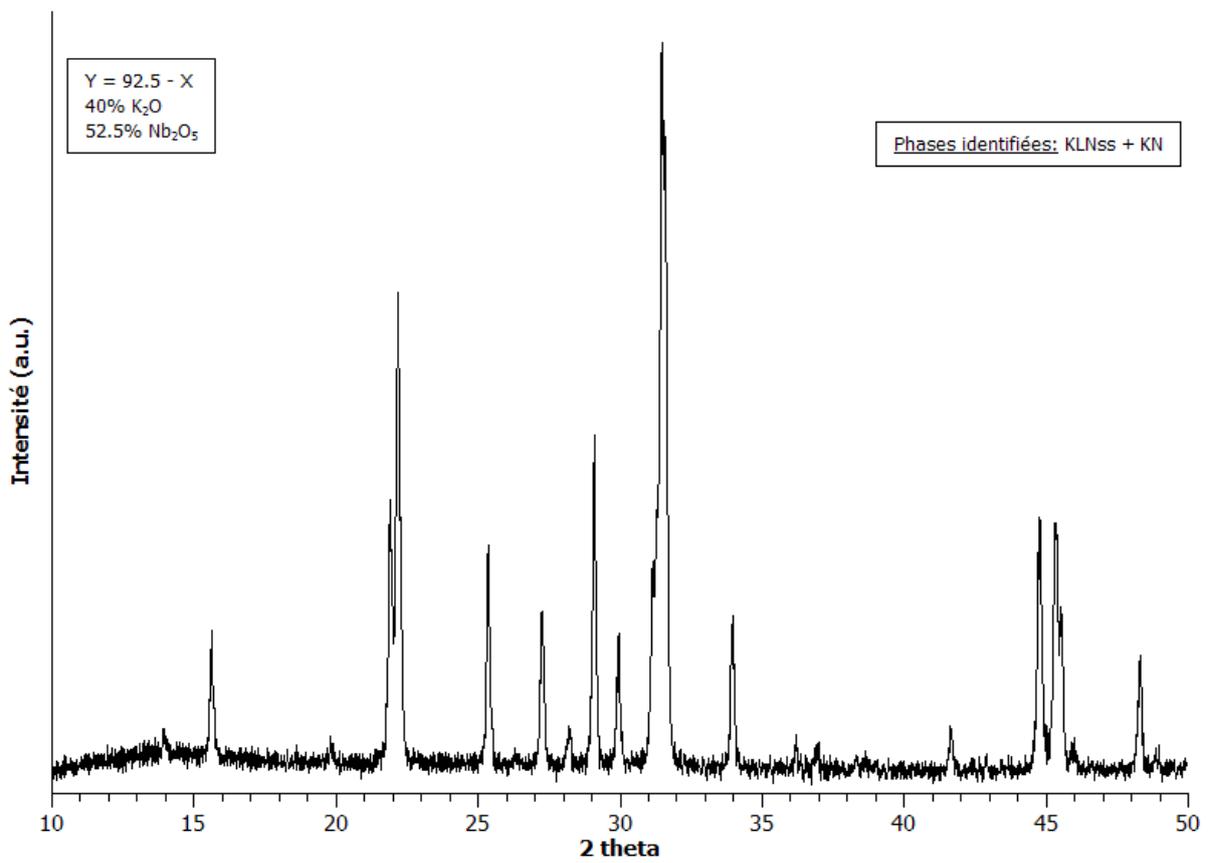
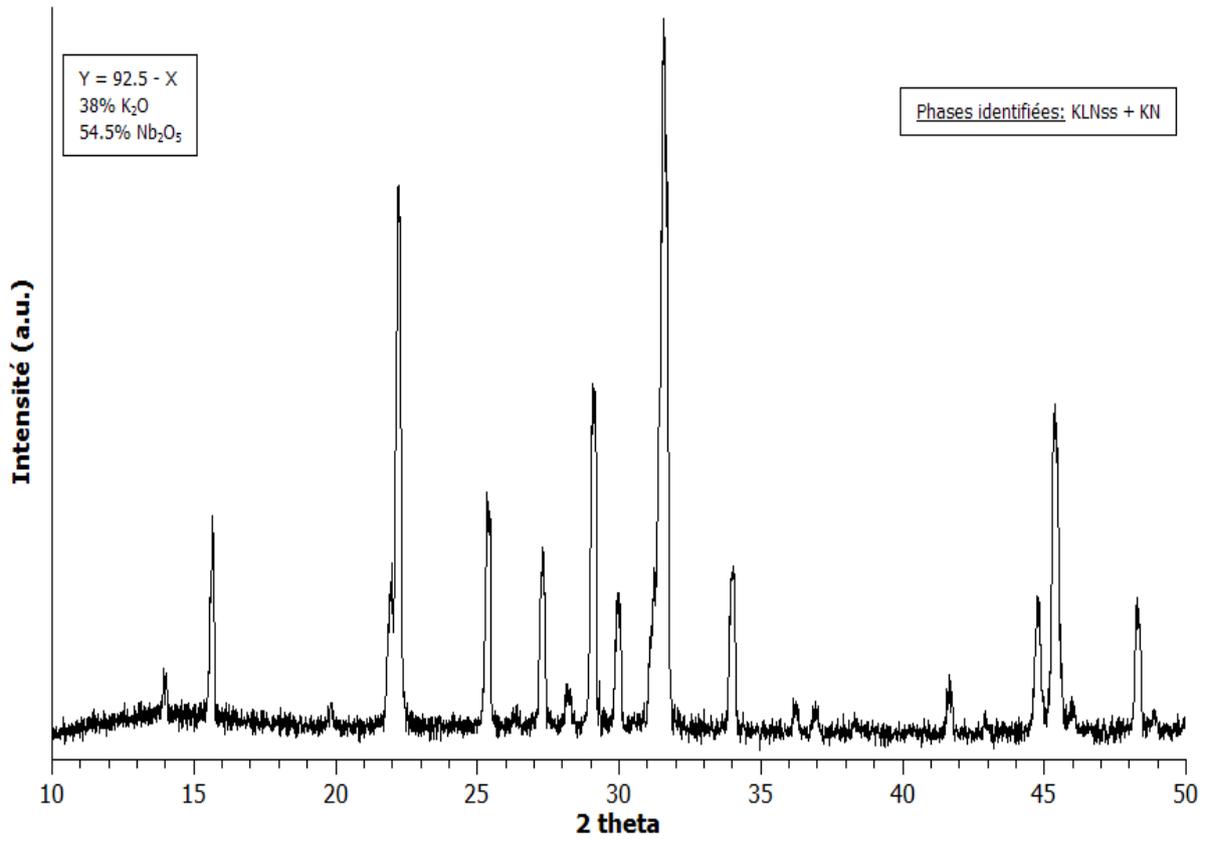


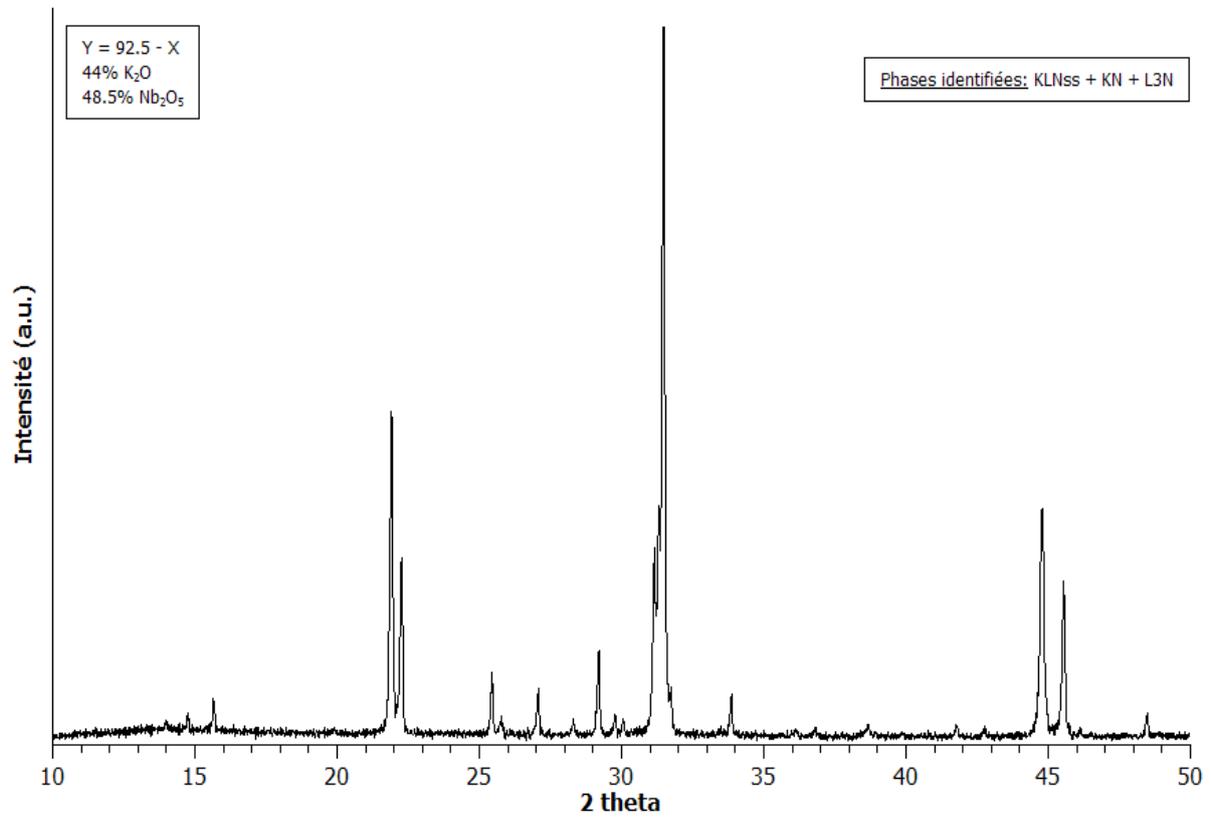
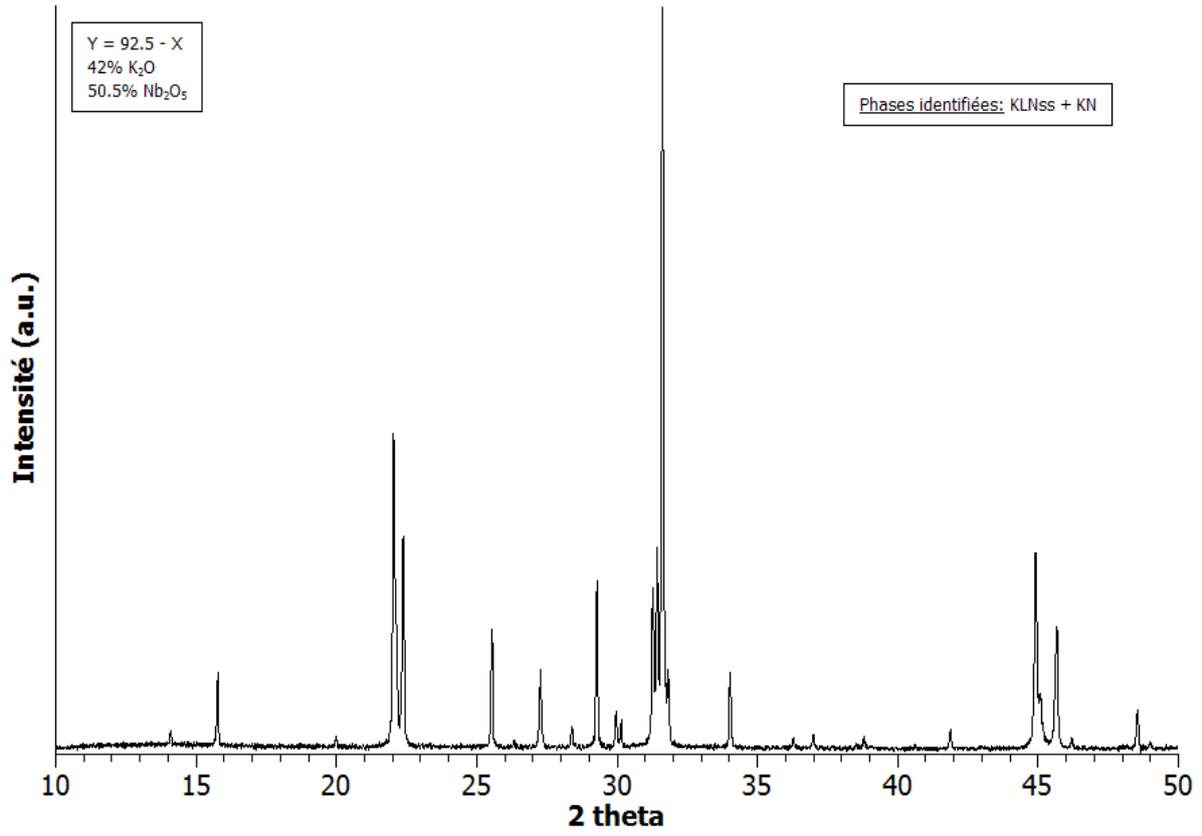


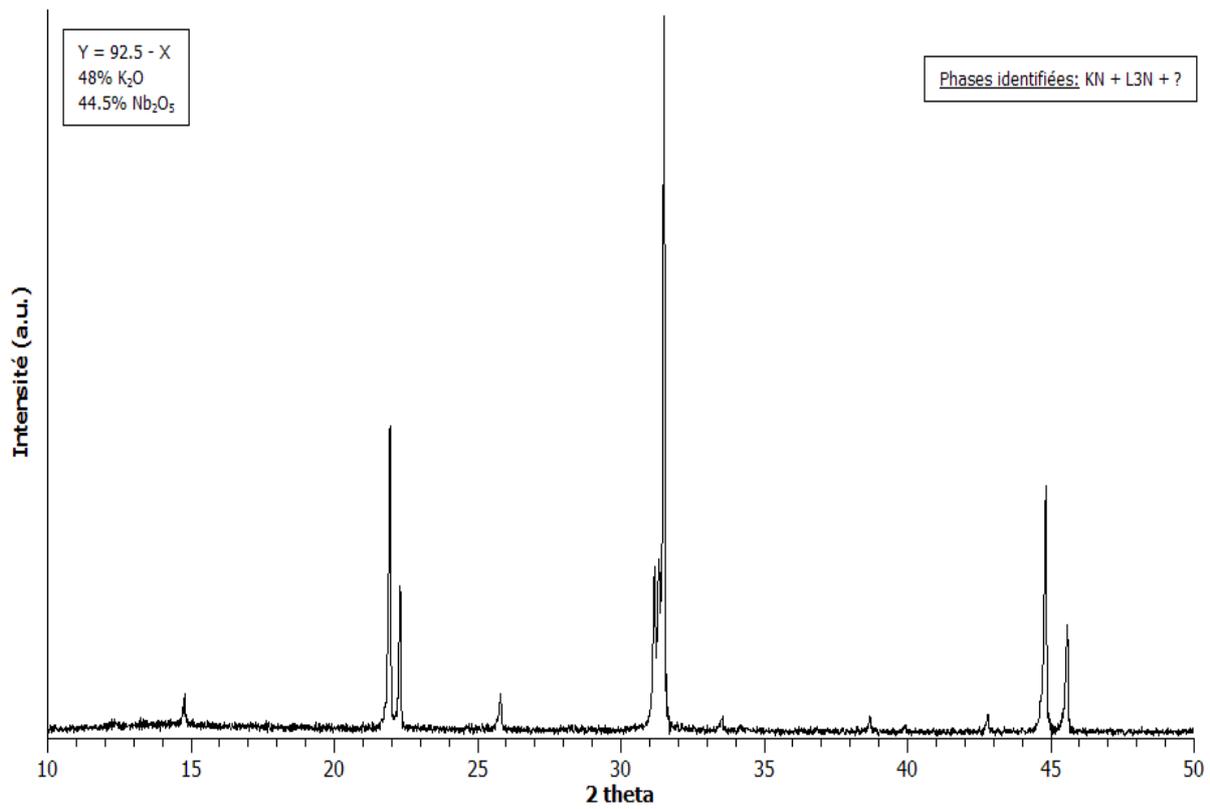
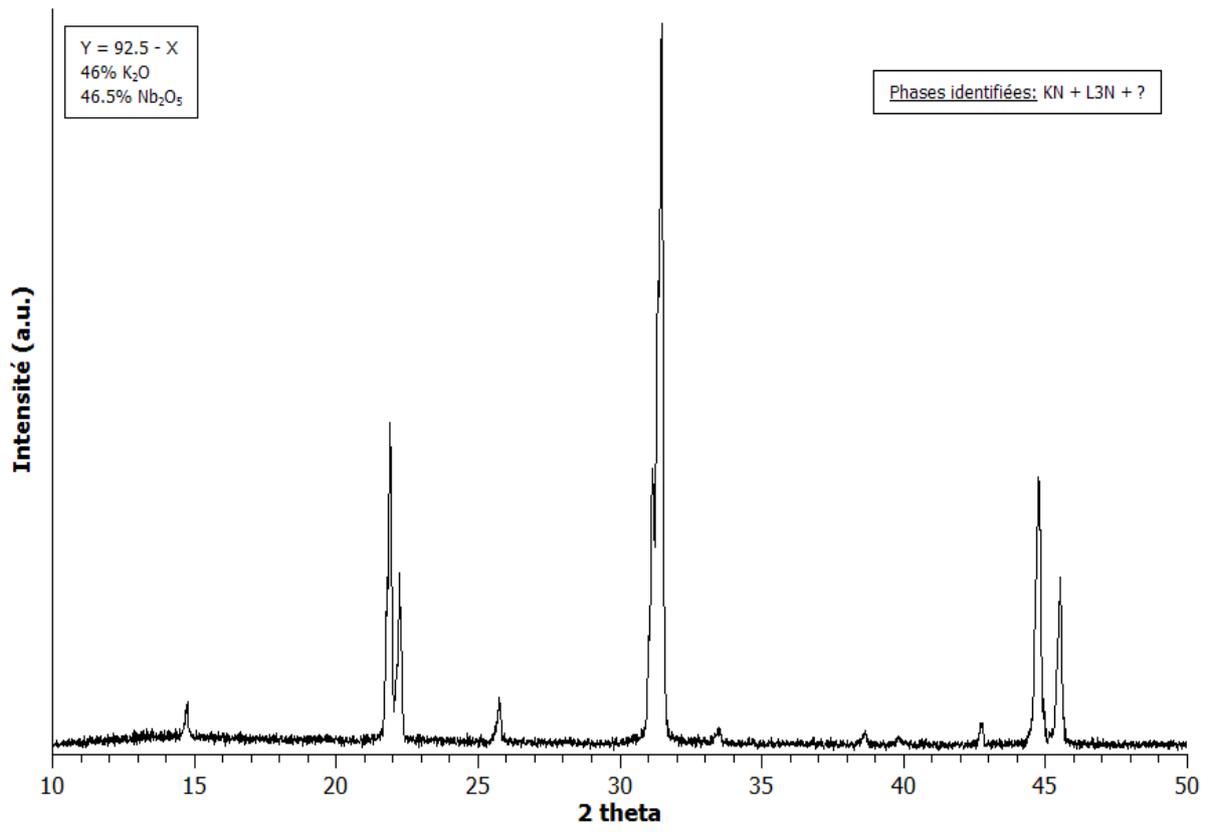
Compositions étudiées dans la coupe $Y = 92.5 - X$ (7.5 mol% Li_2O)

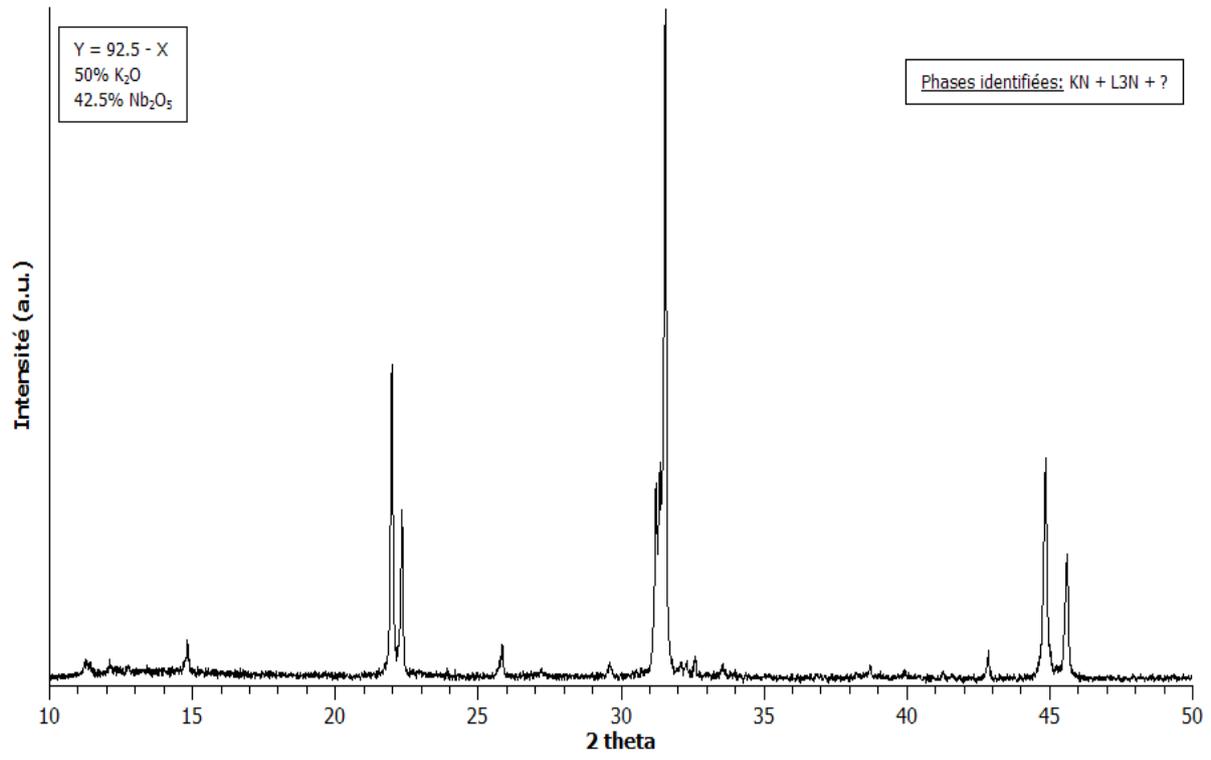








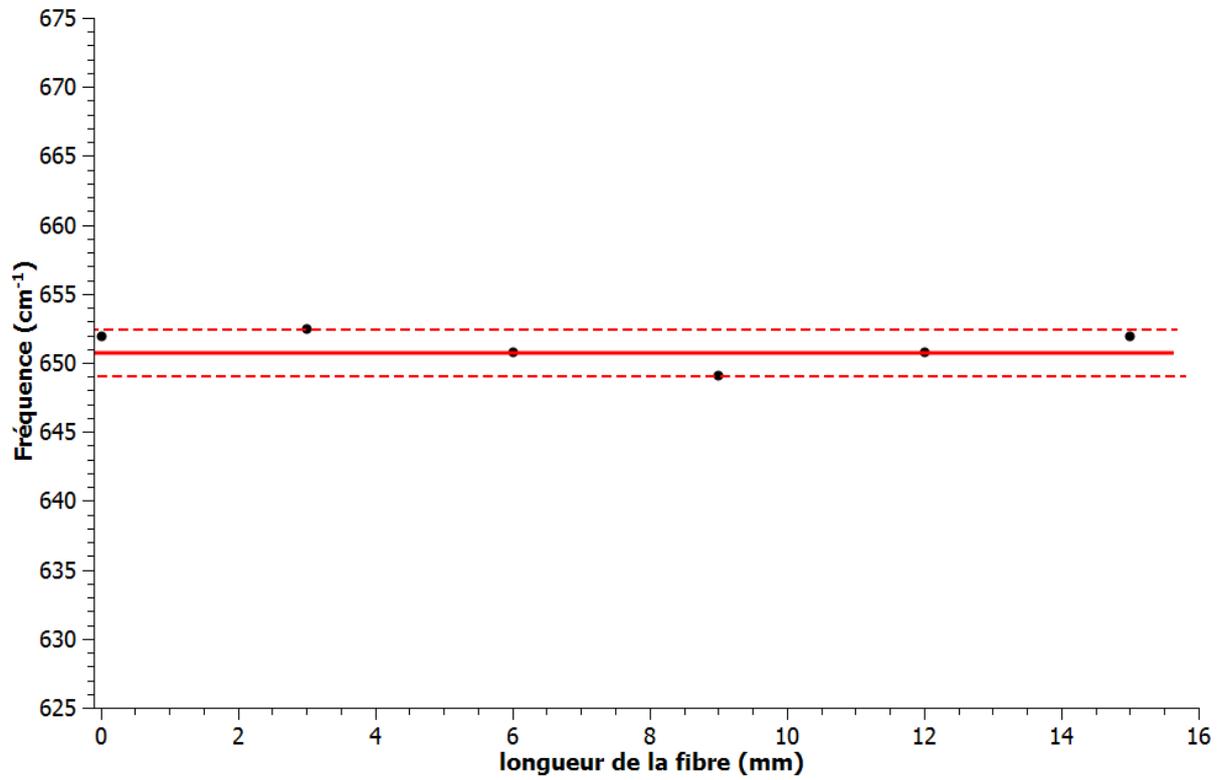




Annexe 2

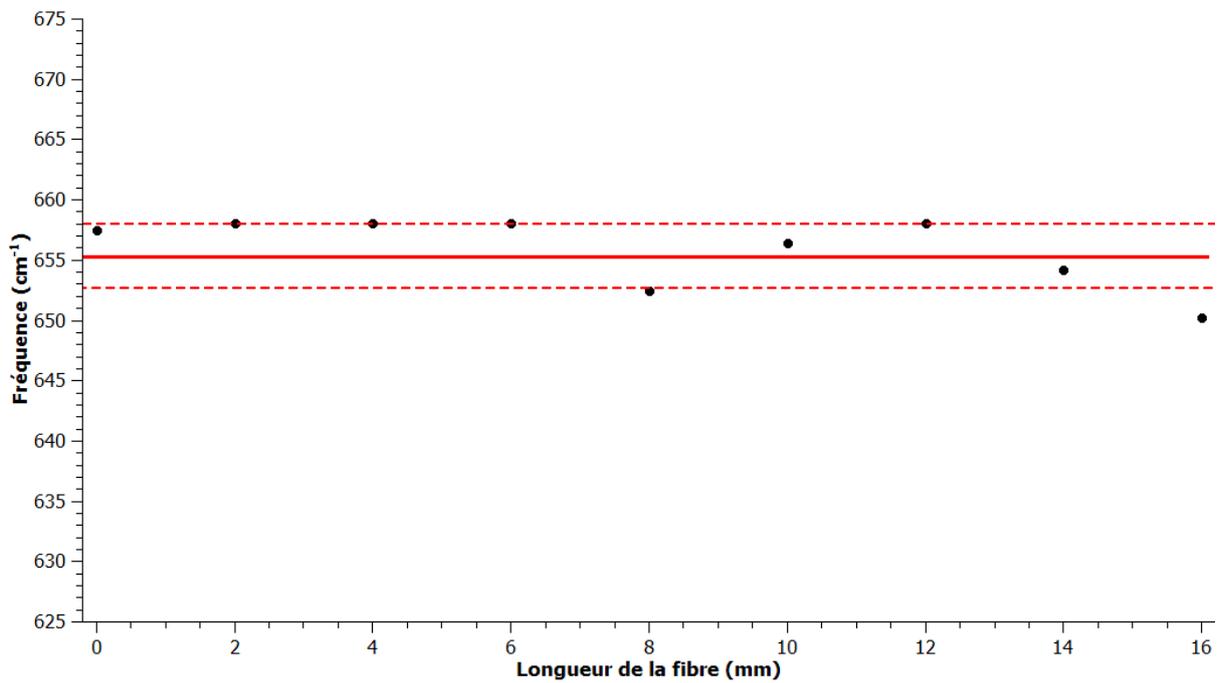
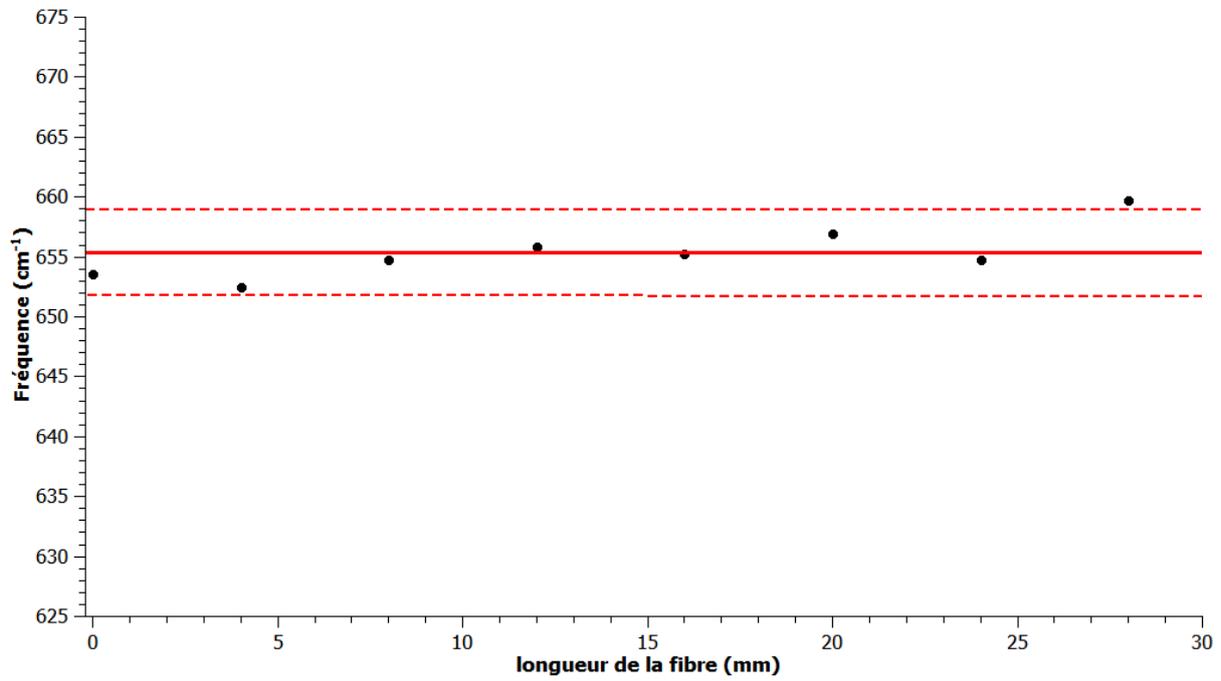
1/ Evolution de la fréquence Raman ν_2 le long de l'axe de la fibre

pour $x = -0,5$ (45 mol% de Nb_2O_5)

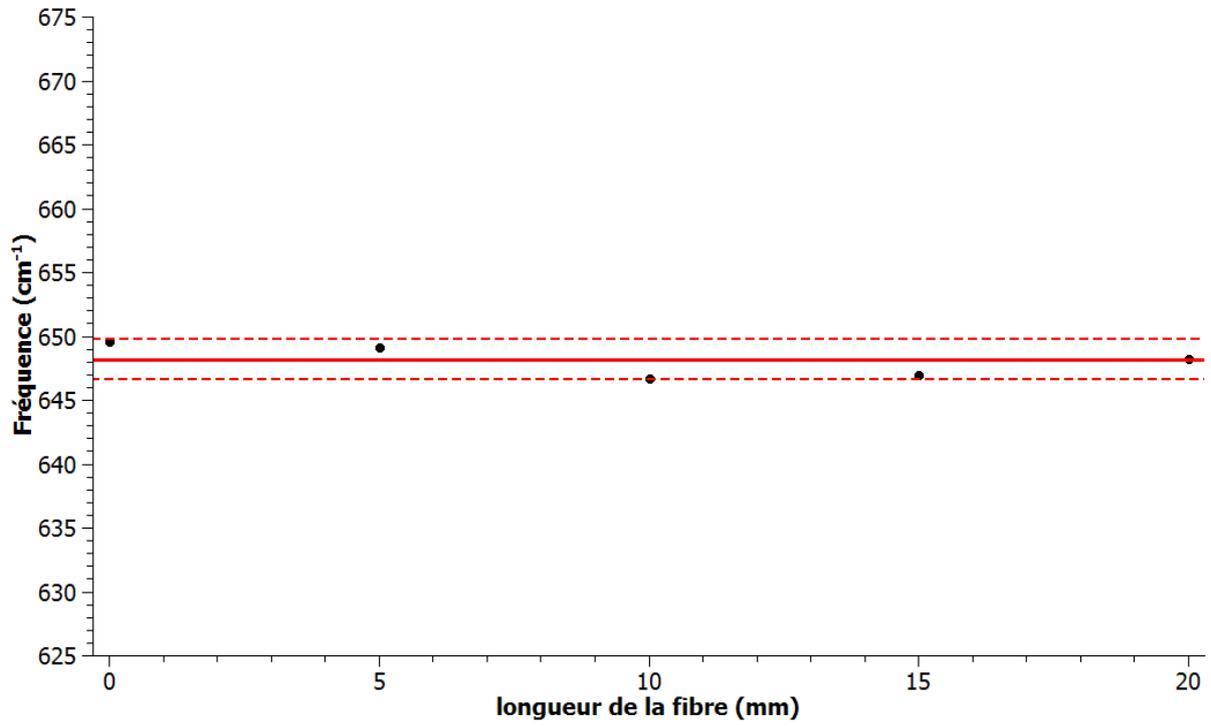


2/ Evolution de la fréquence Raman ν_2 le long de l'axe de plusieurs fibres

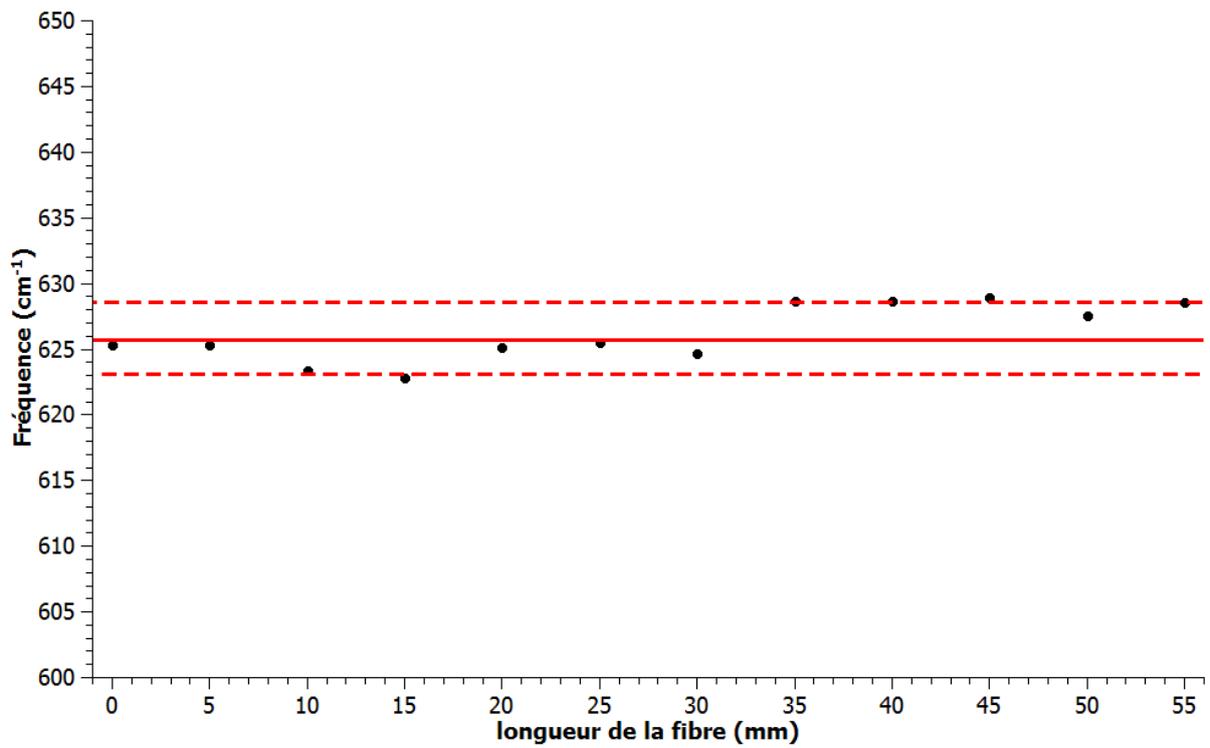
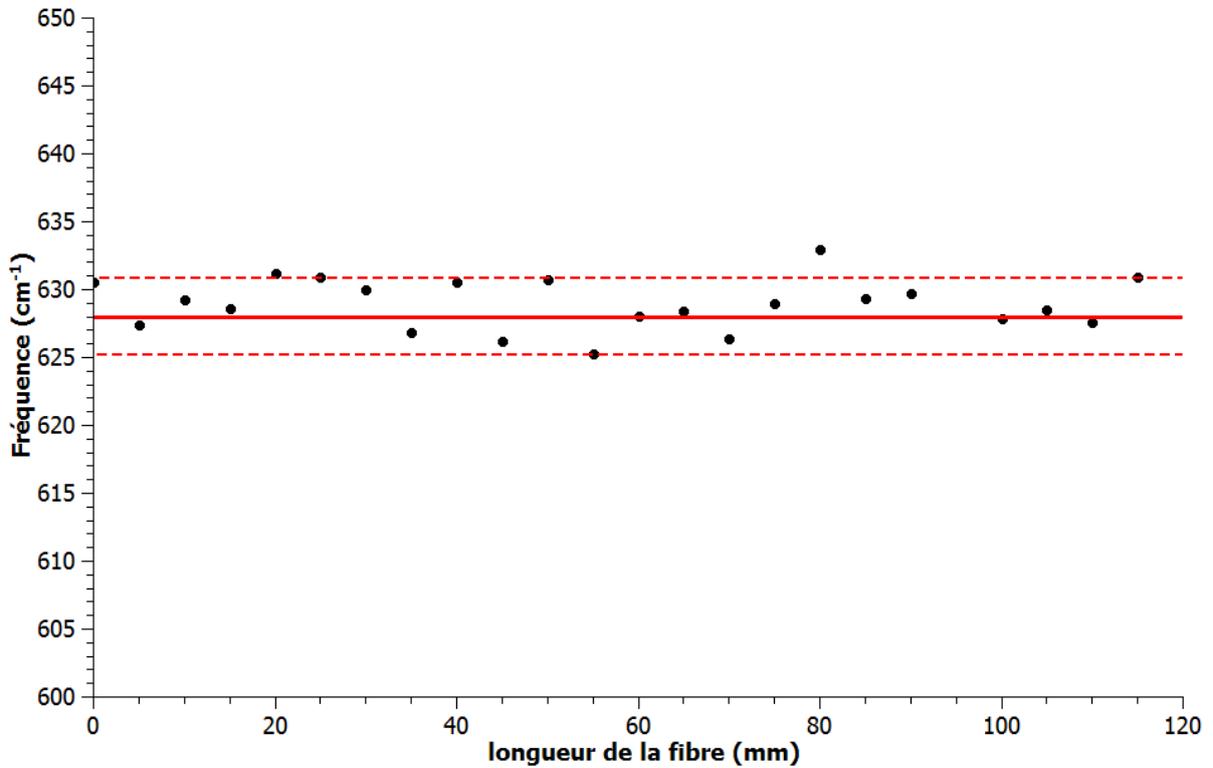
pour $x = -0,25$ (47,5 mol% de Nb_2O_5)

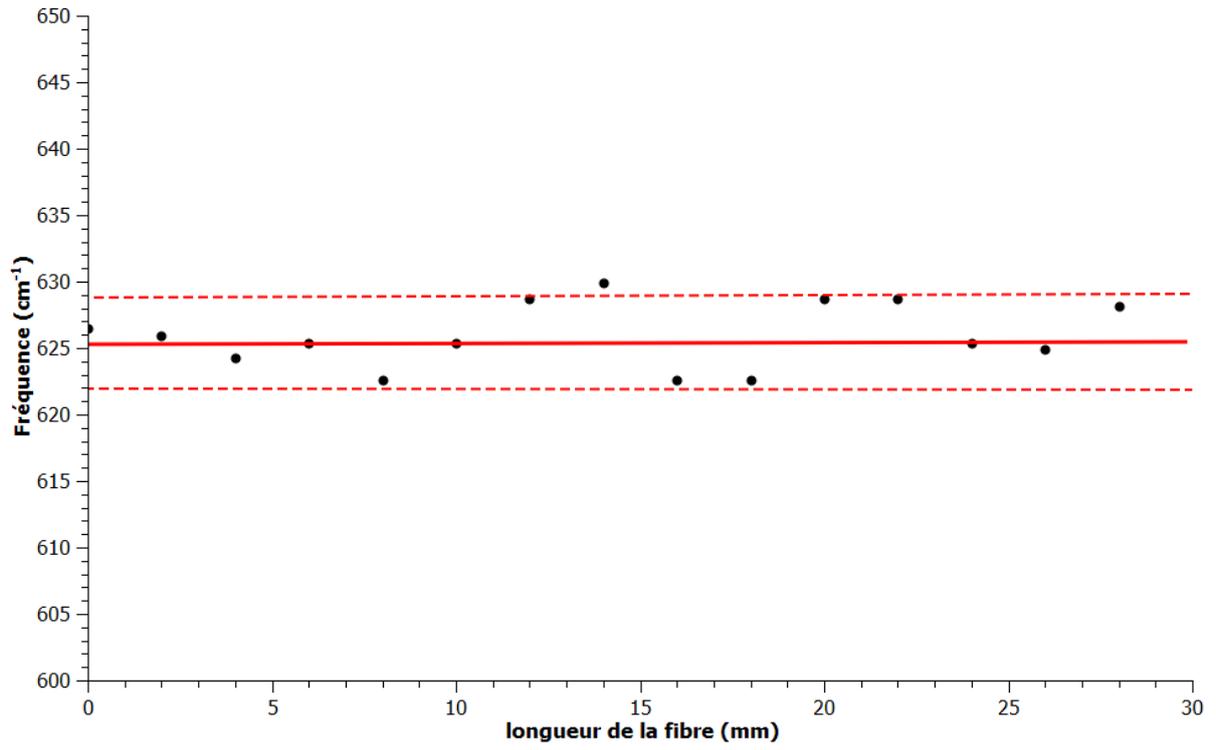


3/ Evolution de la fréquence Raman ν_2 le long de l'axe de la fibre
pour $x = 0$ (50 mol% de Nb_2O_5)

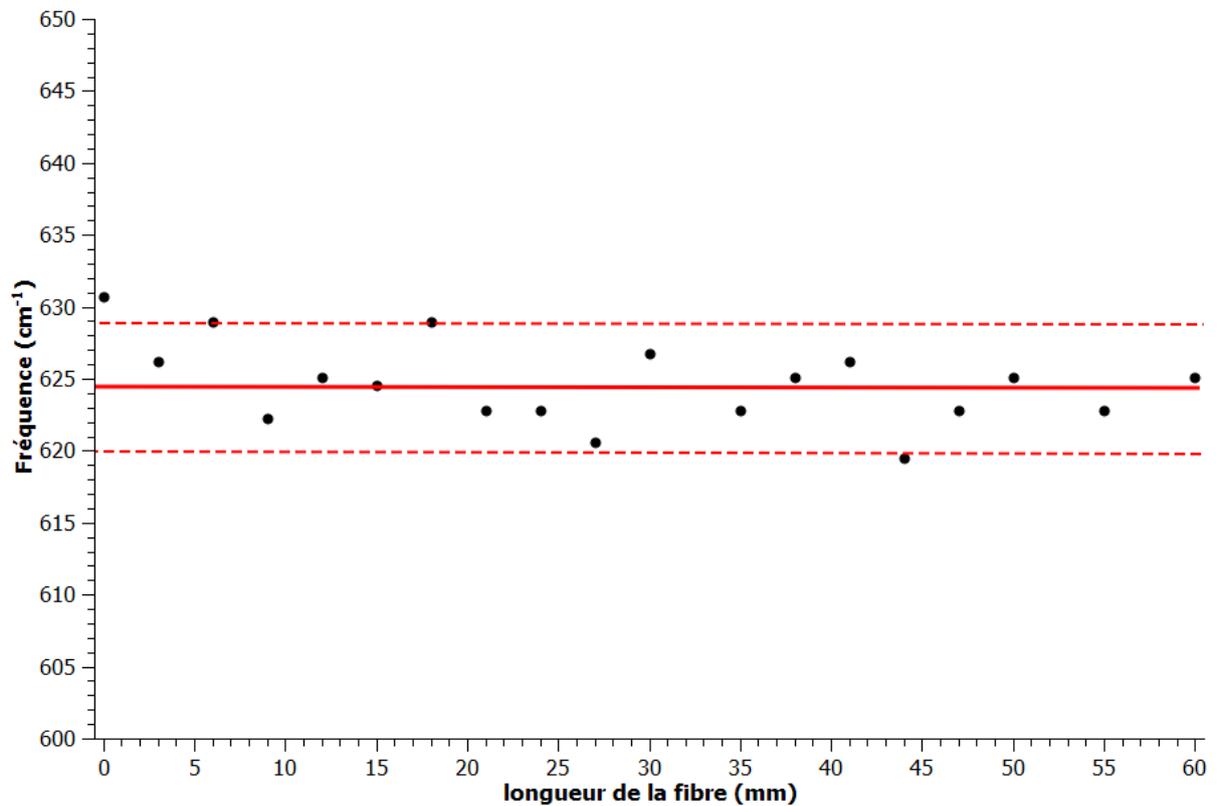
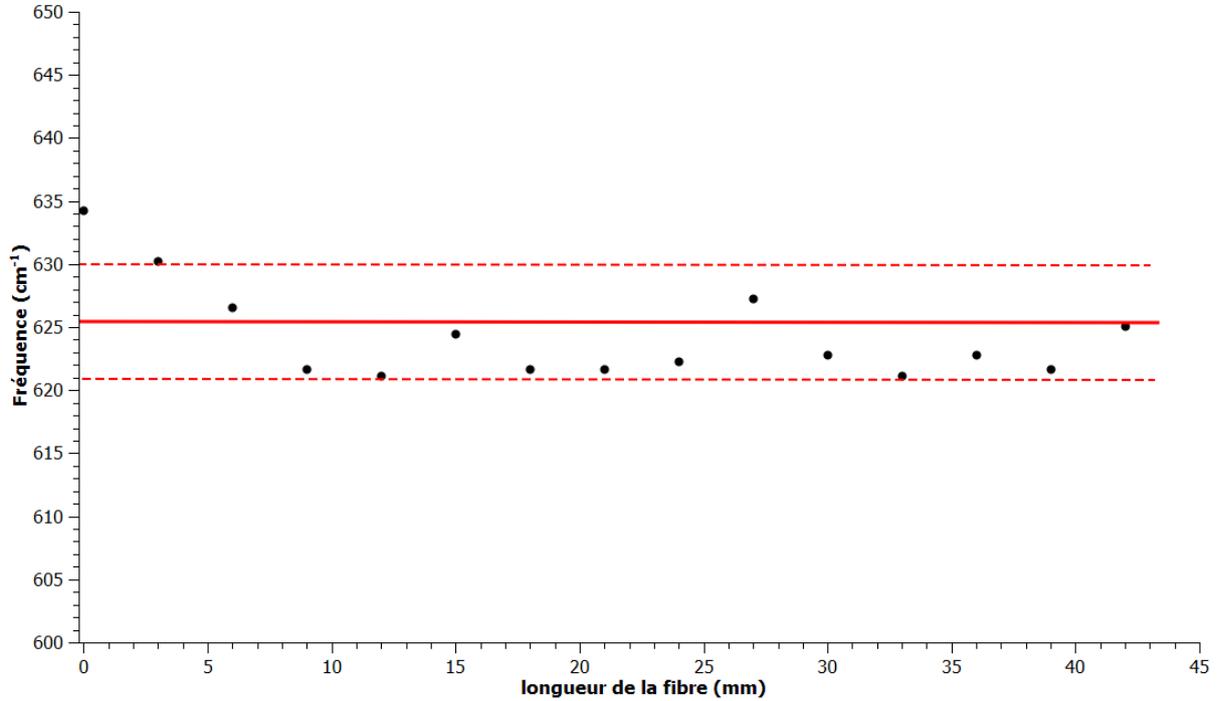


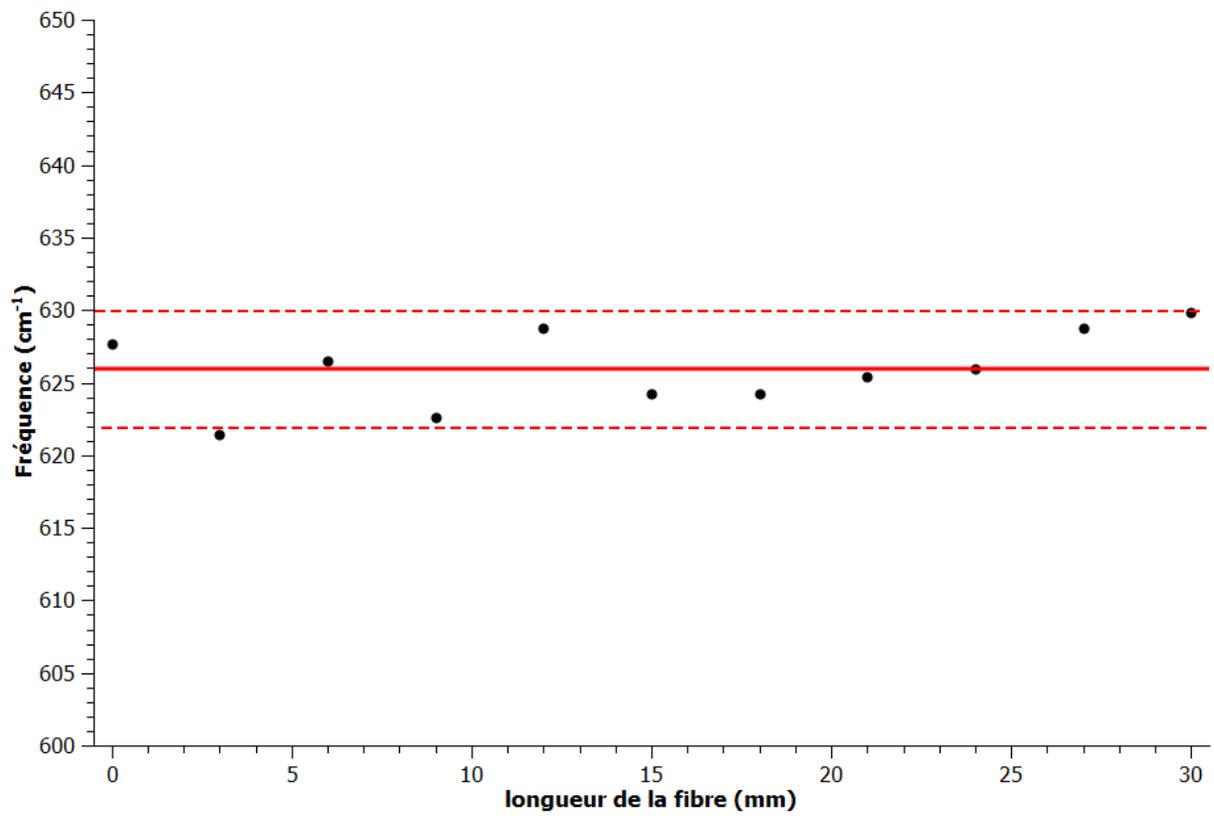
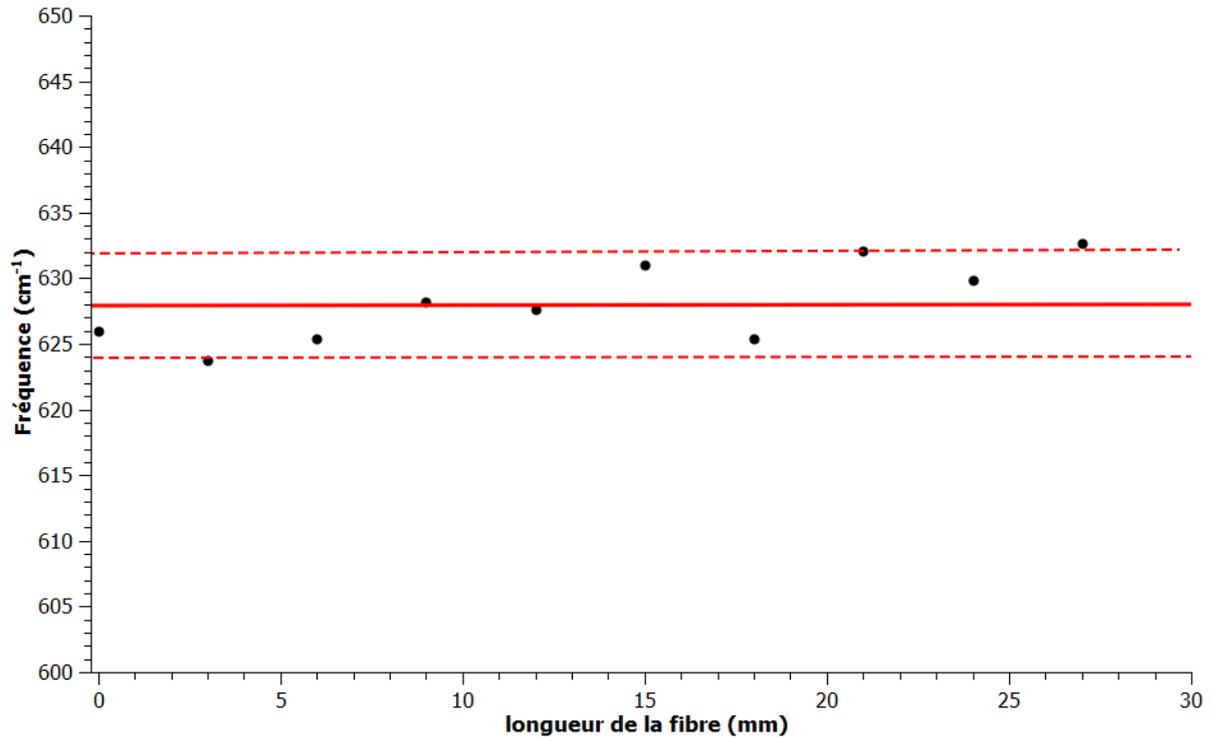
4/ Evolution de la fréquence Raman ν_2 le long de l'axe de plusieurs fibres
pour $x = 0,19$ (51,9 mol% de Nb_2O_5)

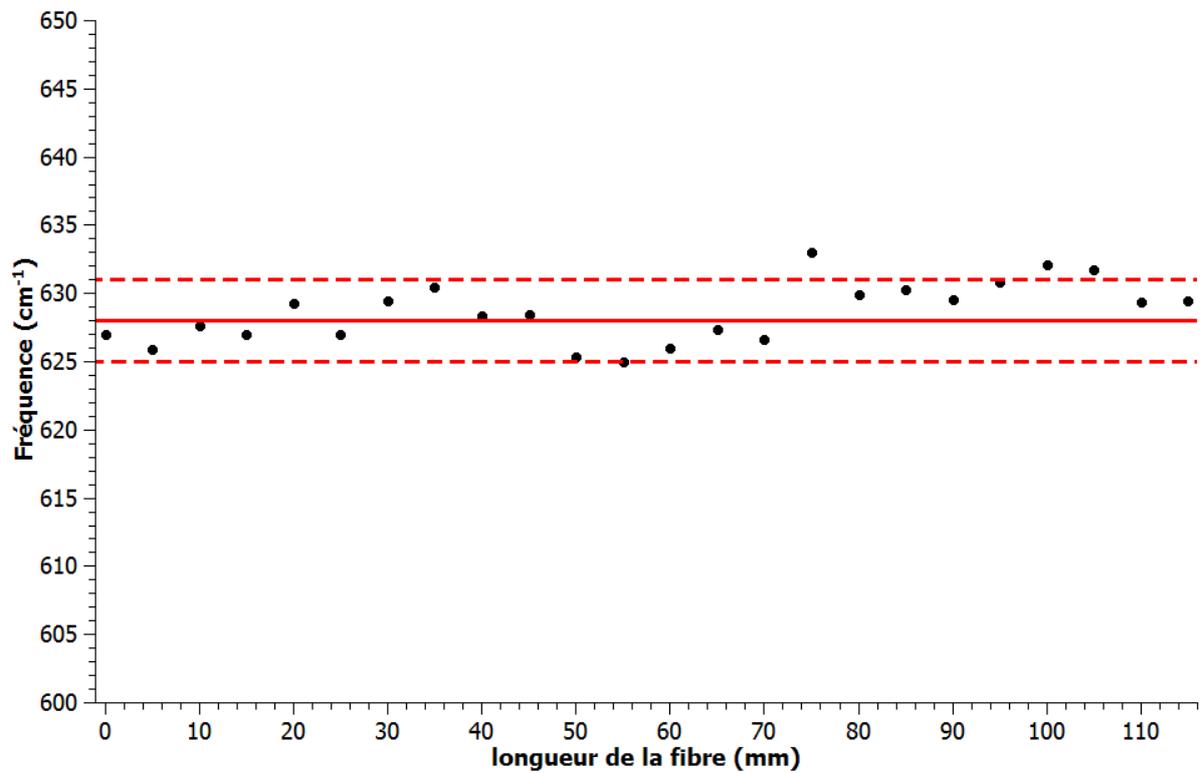
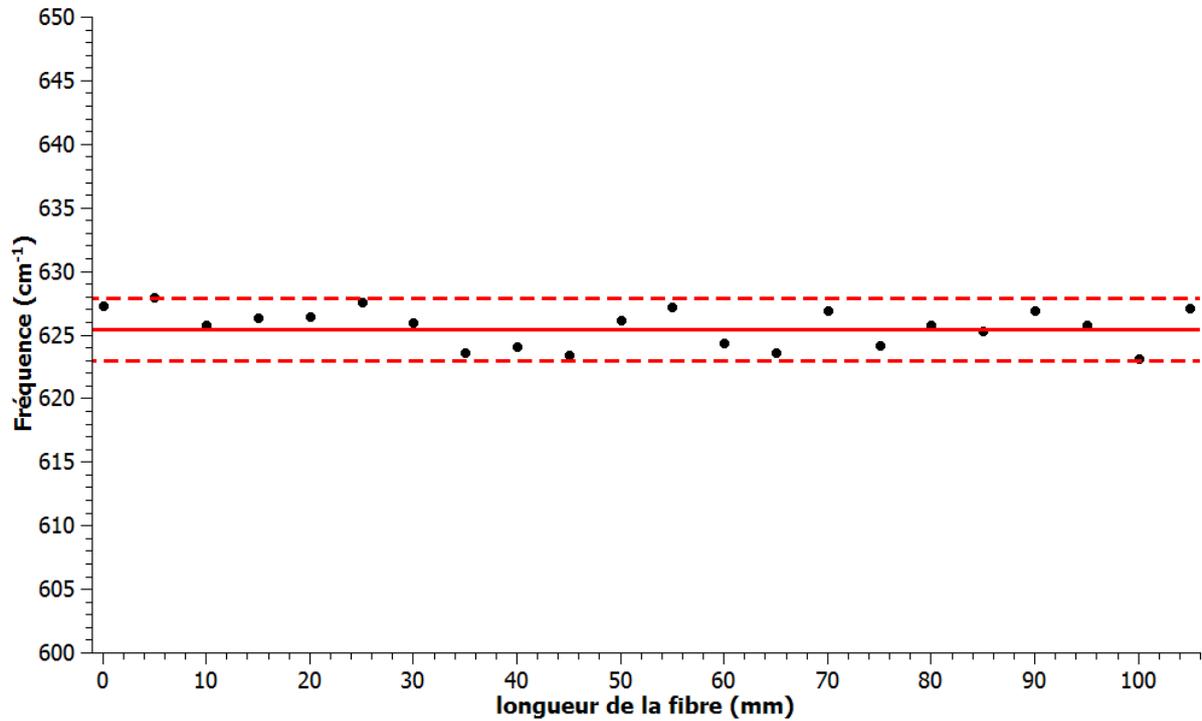


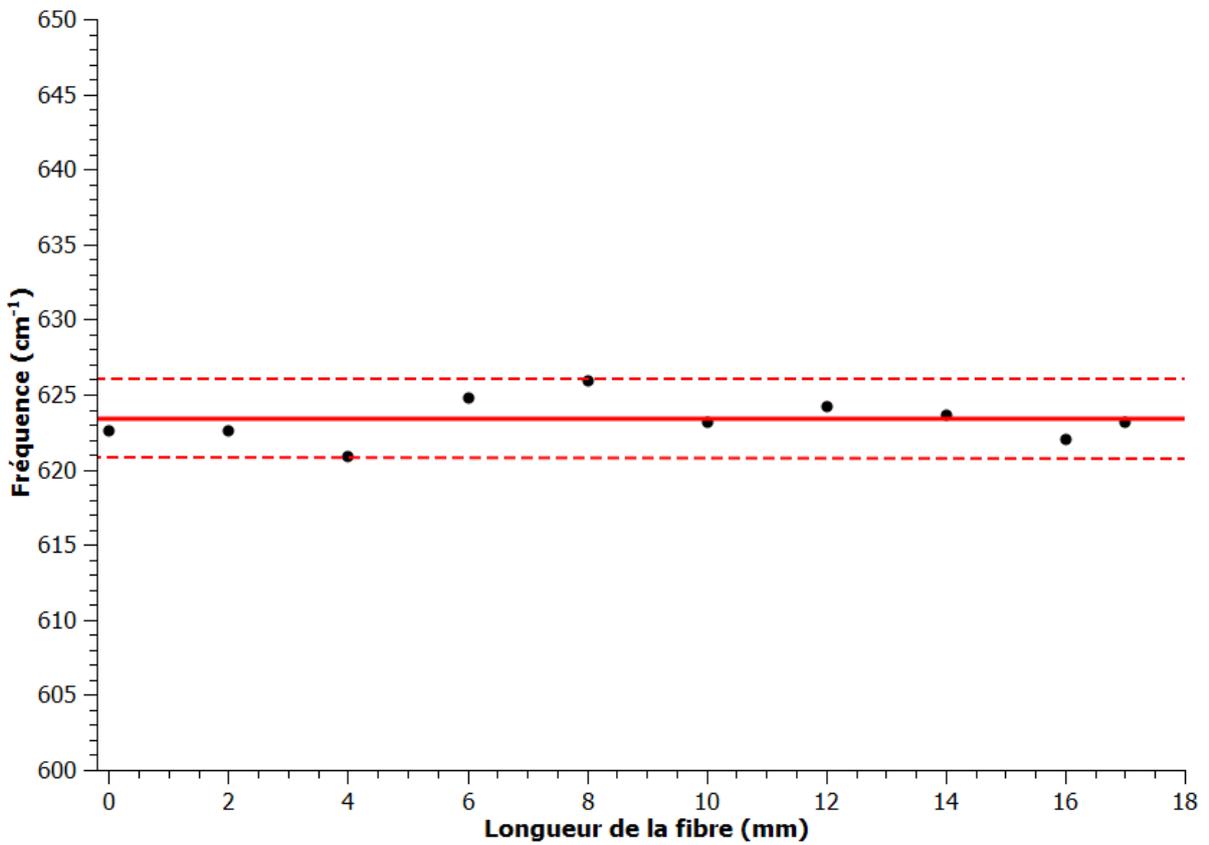
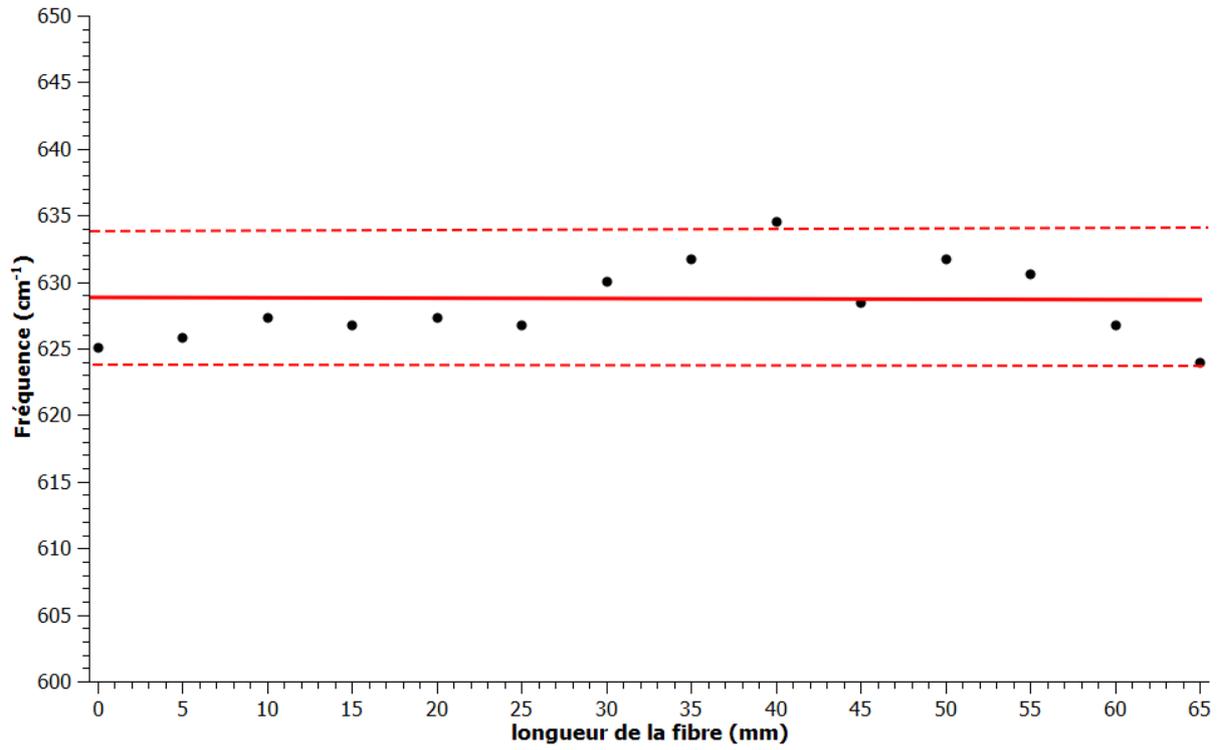


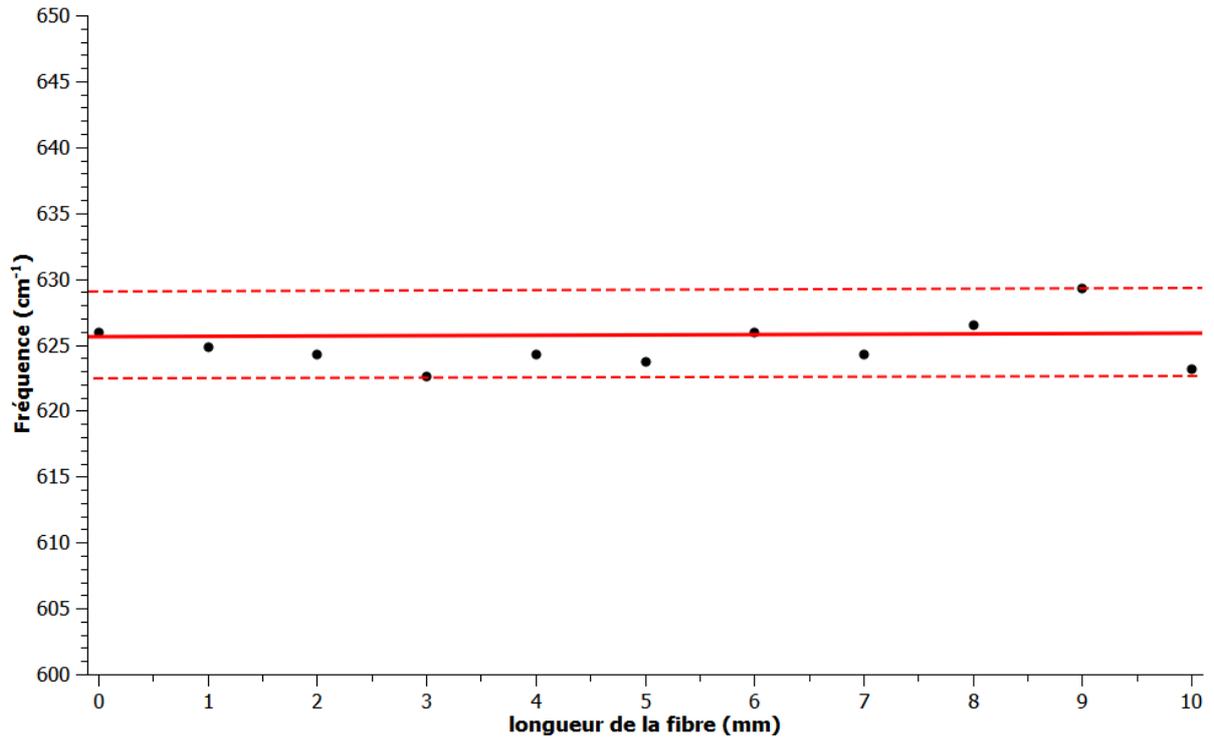
5/ Evolution de la fréquence Raman ν_2 le long de l'axe de plusieurs fibres
pour $x = 0,23$ (52,3 mol% de Nb_2O_5)



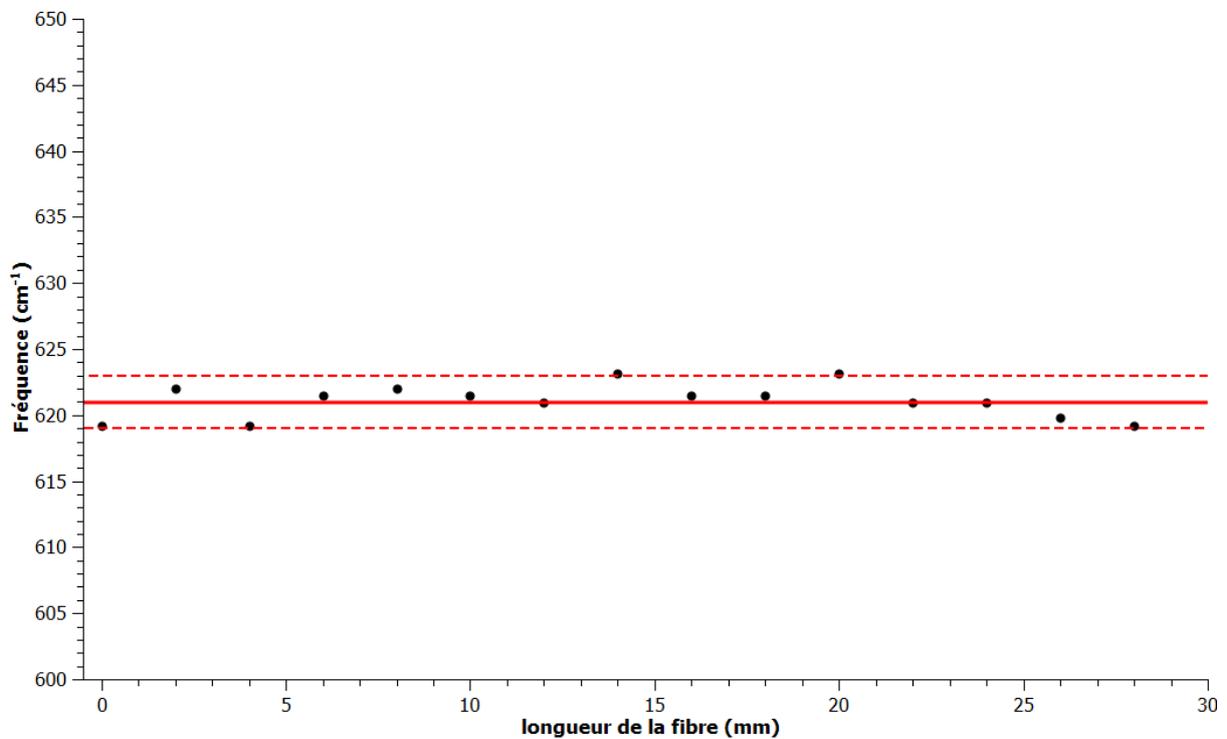
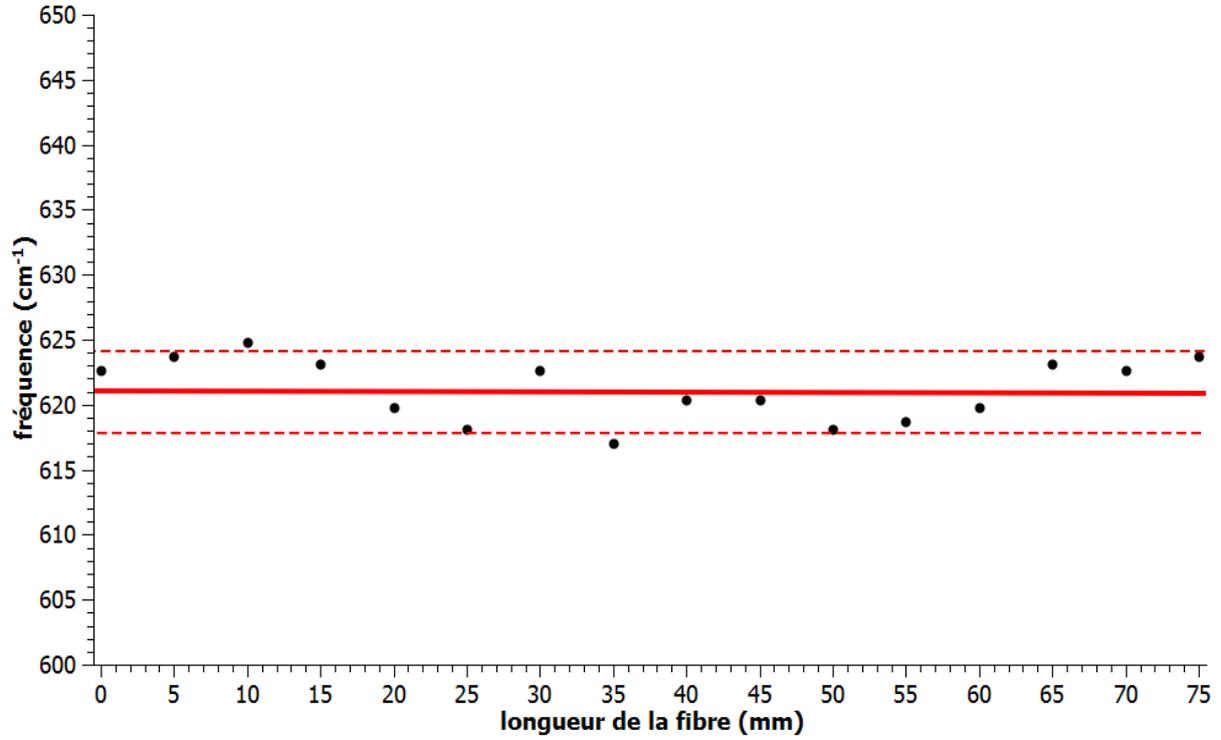


6/ Evolution de la fréquence Raman ν_2 le long de l'axe de plusieurs fibrespour $x = 0,27$ (52,7 mol% de Nb_2O_5)



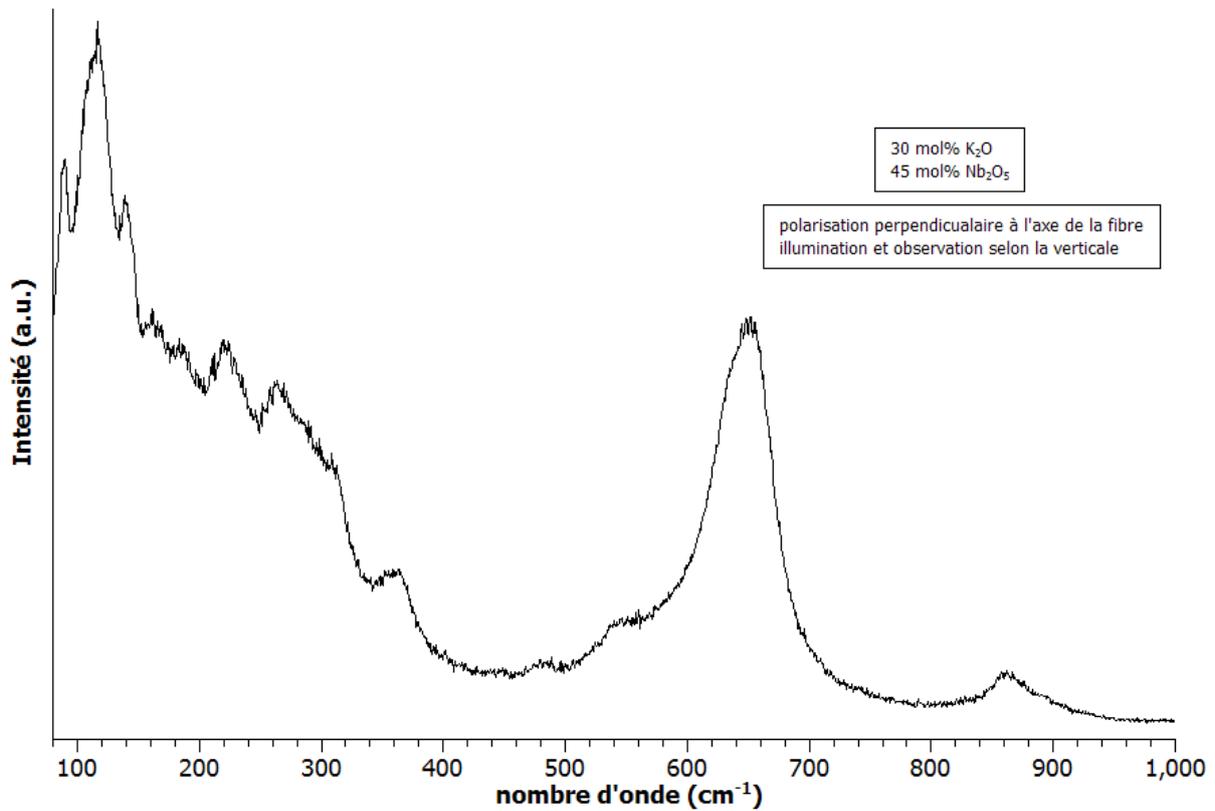
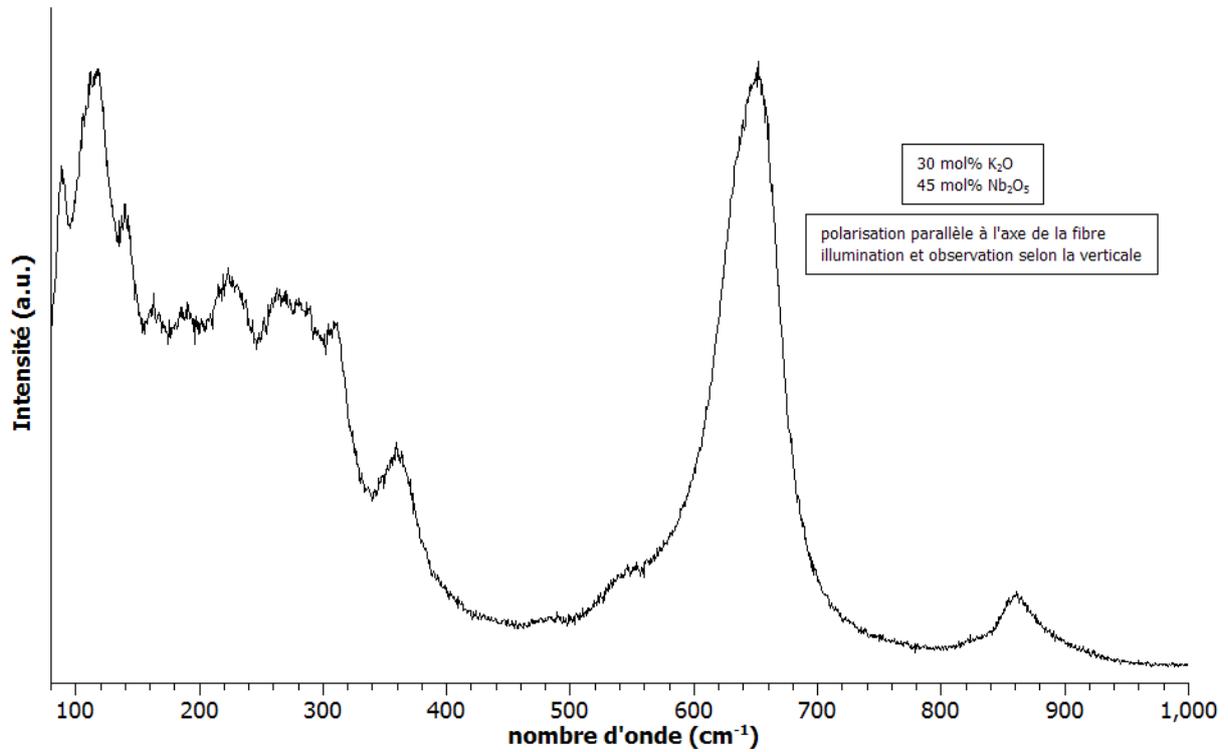


7/ Evolution de la fréquence Raman ν_2 le long de l'axe de plusieurs fibres
pour $x = 0,3$ (53 mol% de Nb_2O_5)

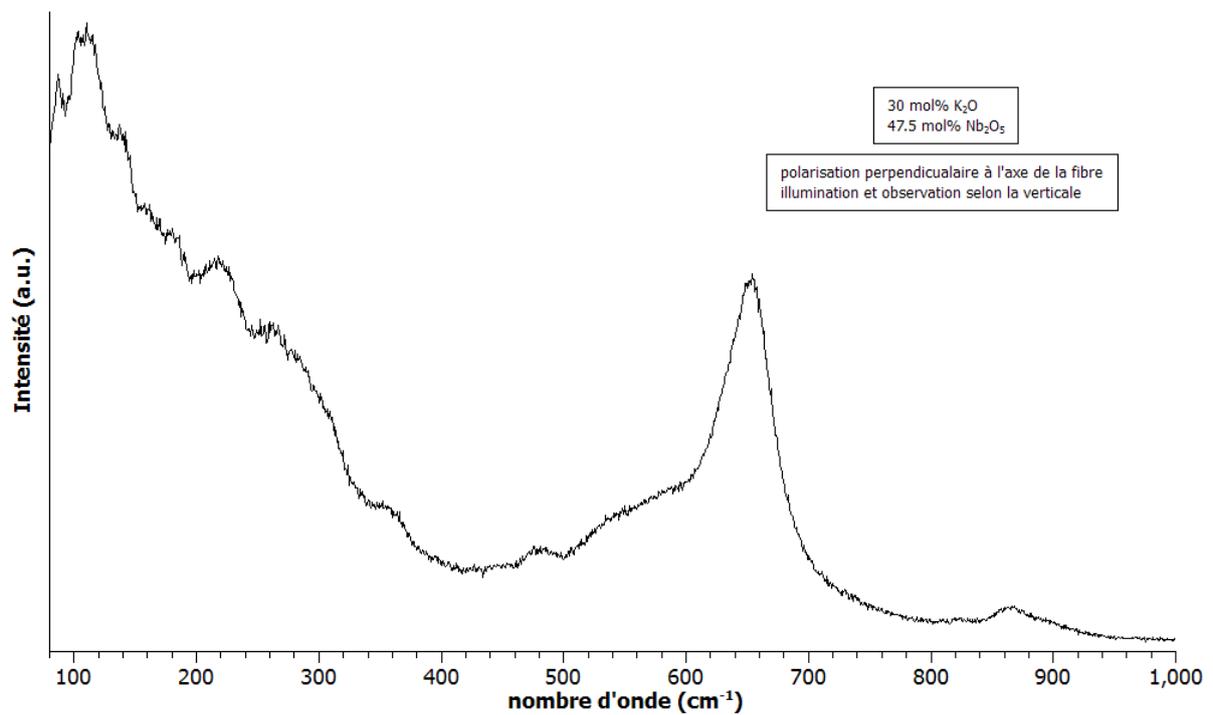
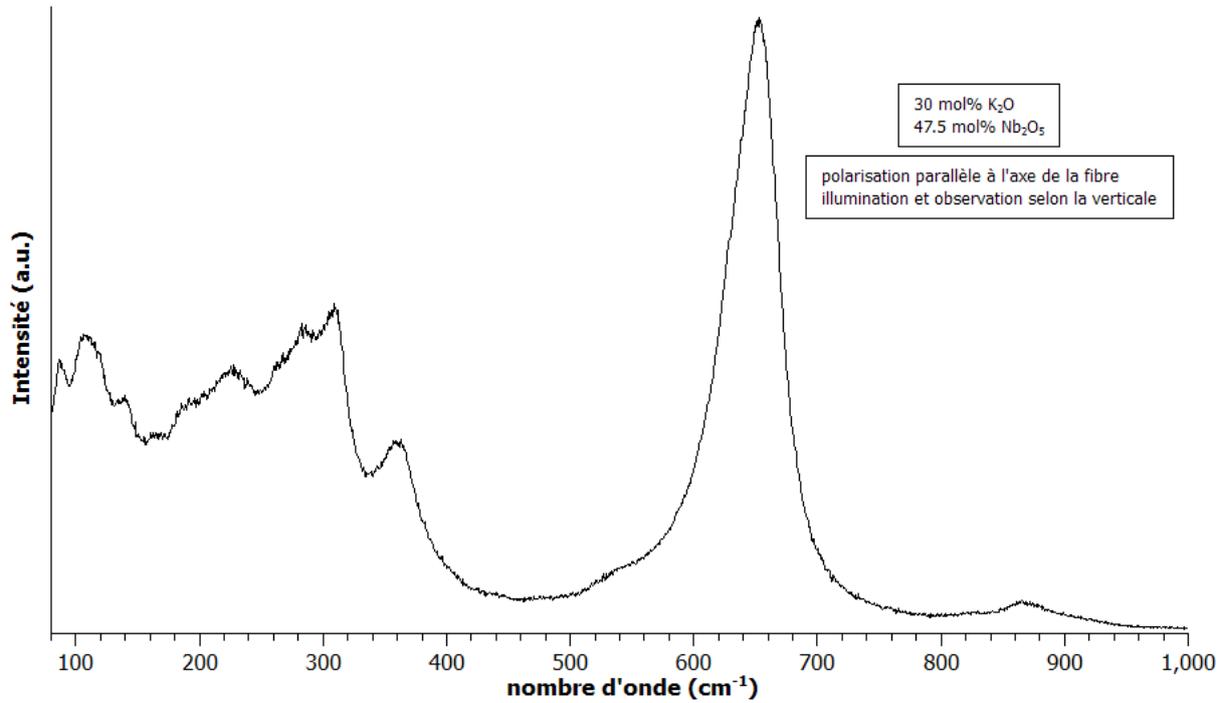


Annexe 3

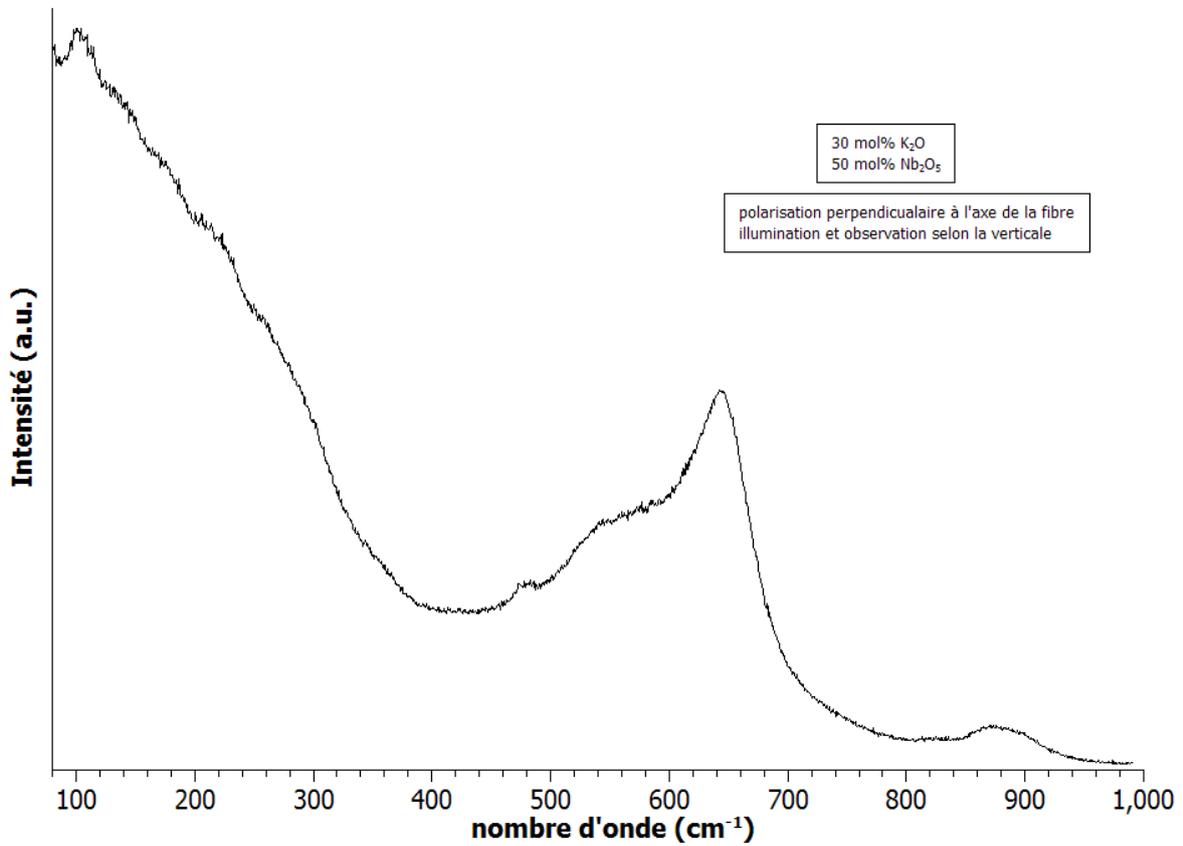
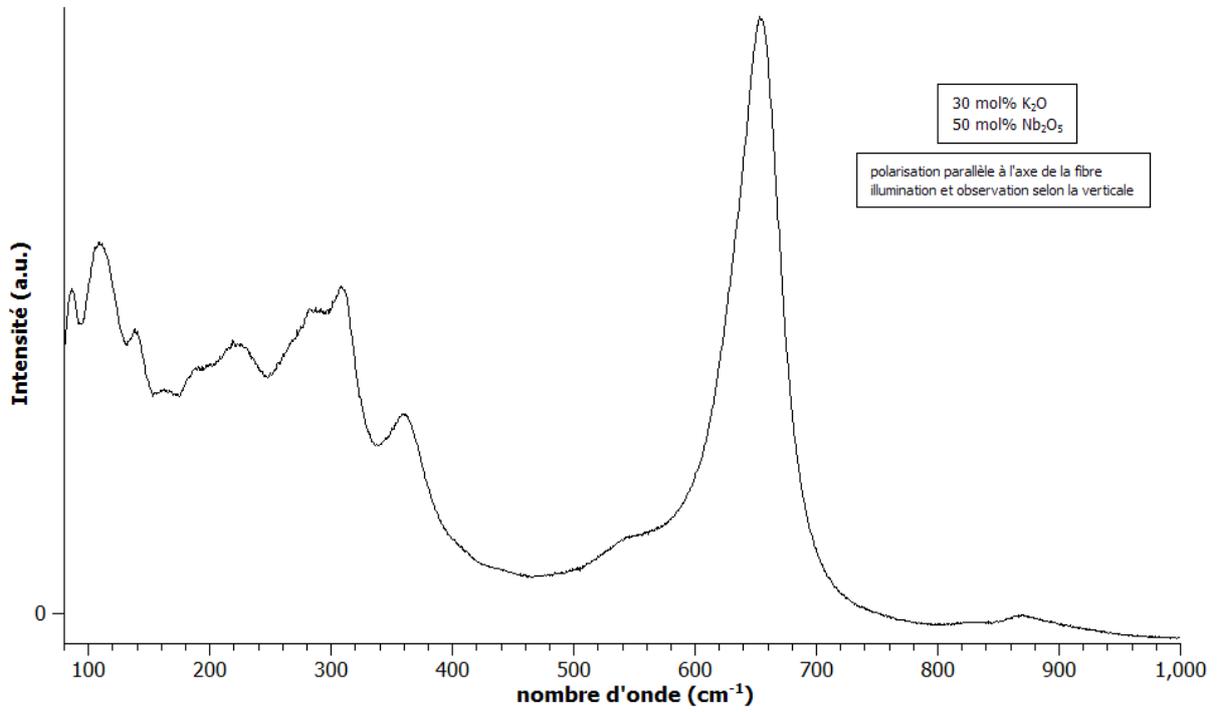
1/ Spectres de diffusion Raman à température ambiante
pour une composition de 45 mol% de Nb₂O₅



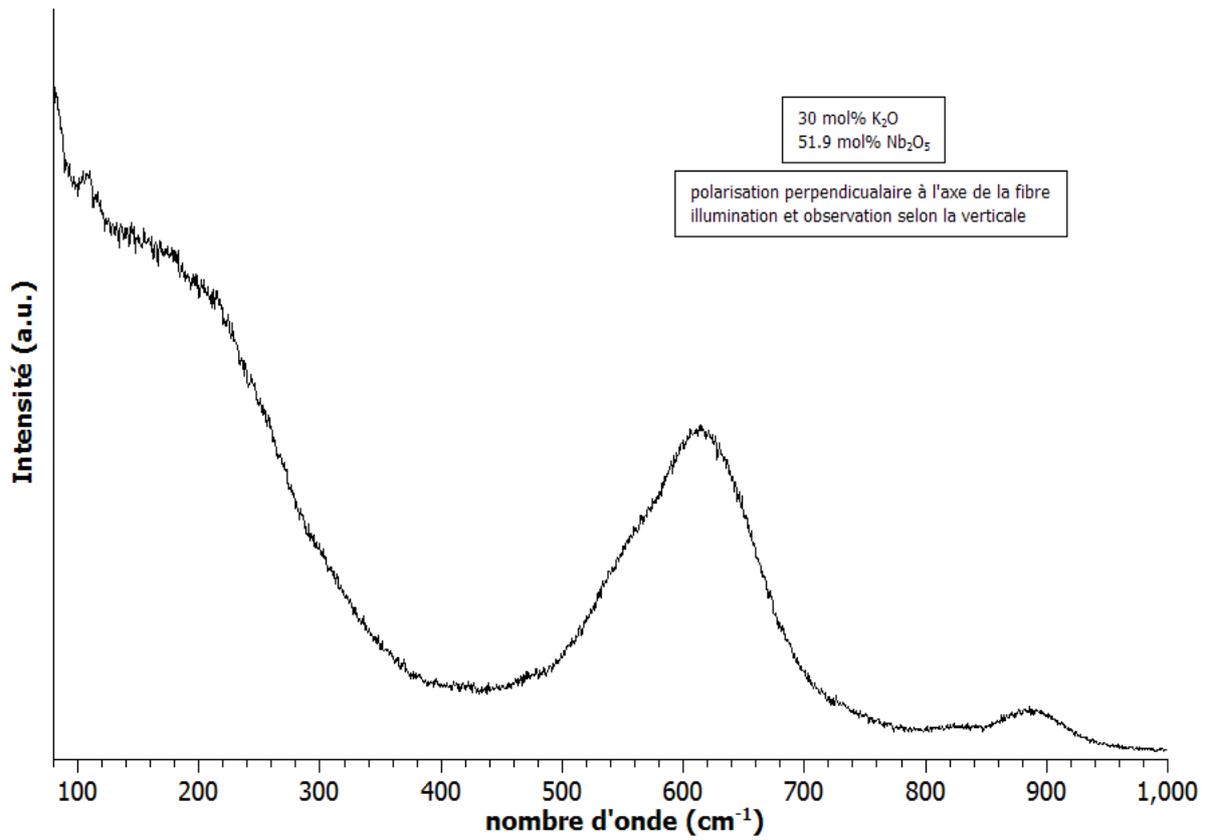
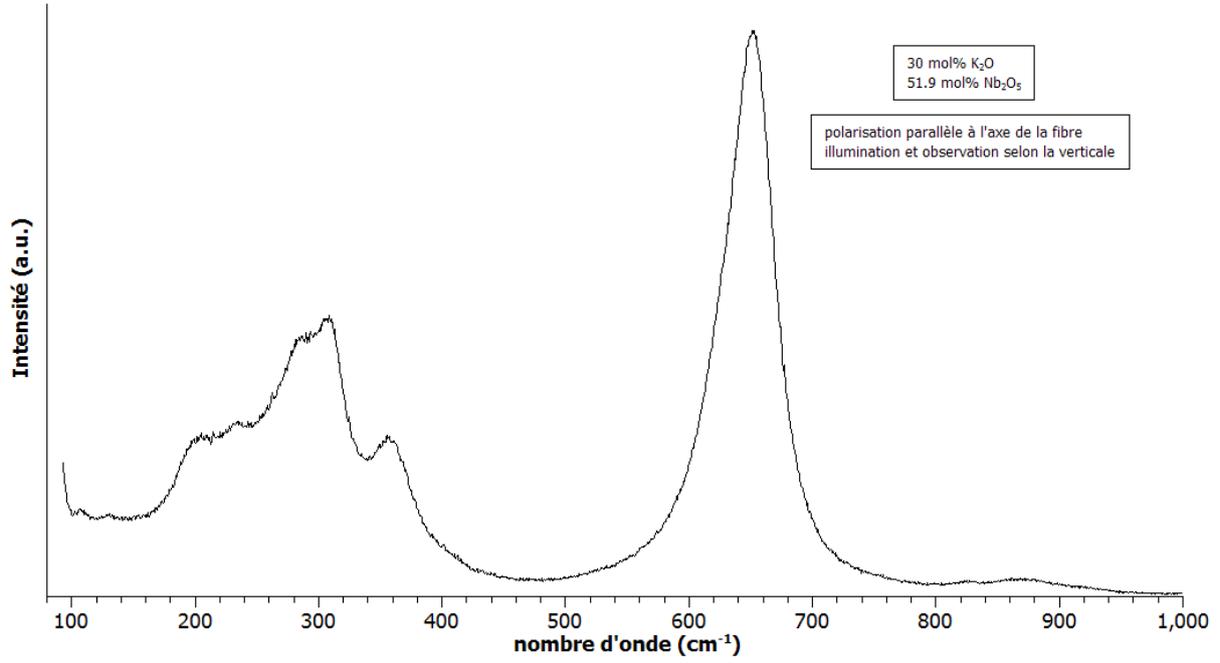
2/ Spectres de diffusion Raman à température ambiante
pour une composition de 47.5 mol% de Nb₂O₅



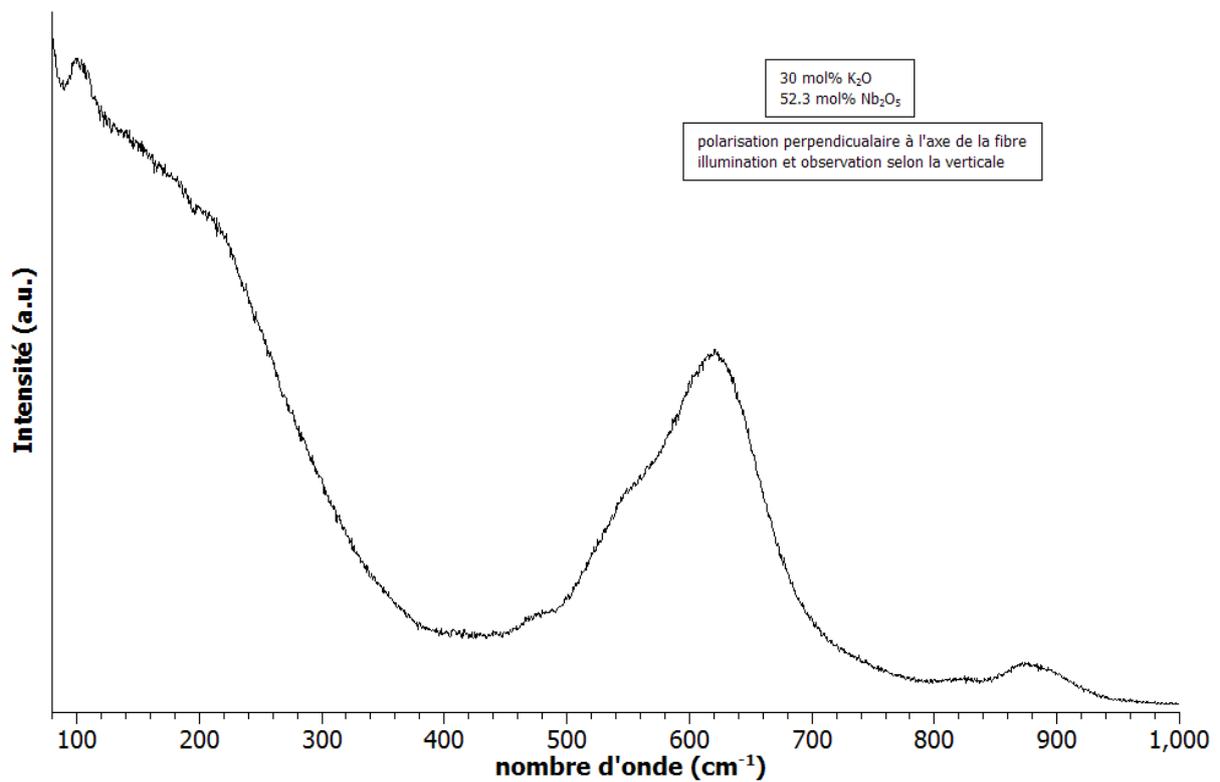
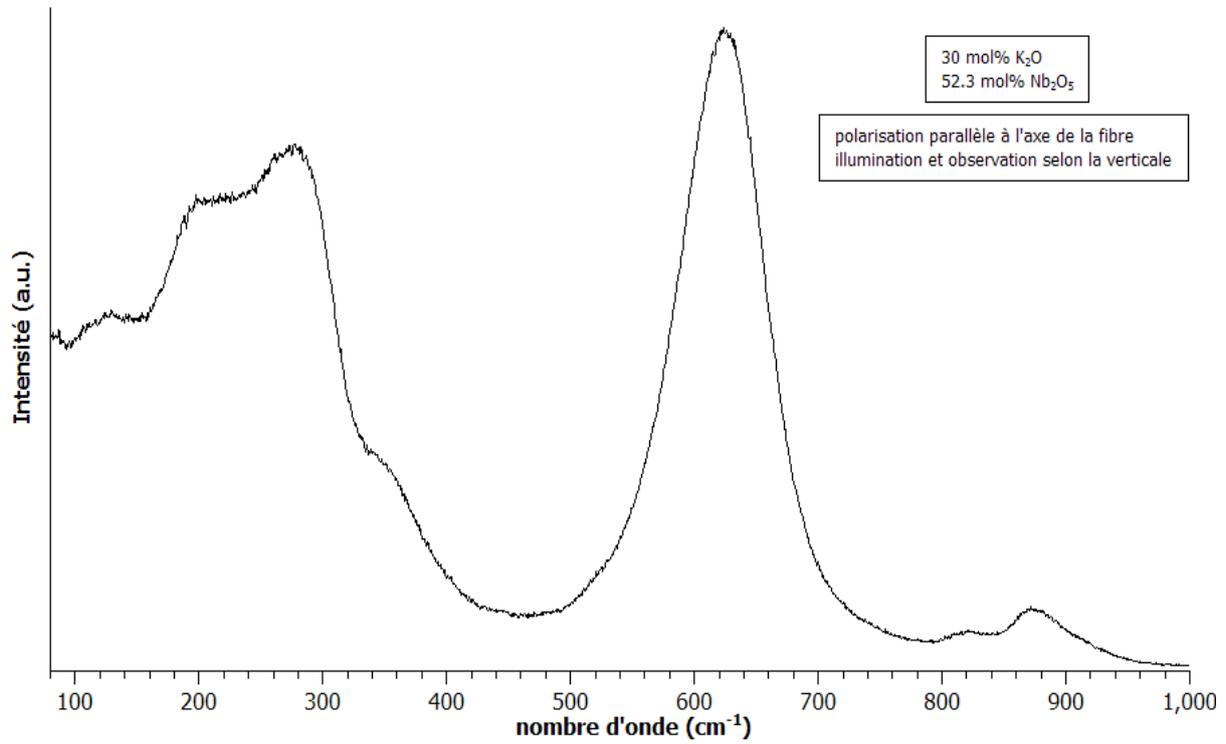
3/ Spectres de diffusion Raman à température ambiante
pour une composition de 50 mol% de Nb₂O₅



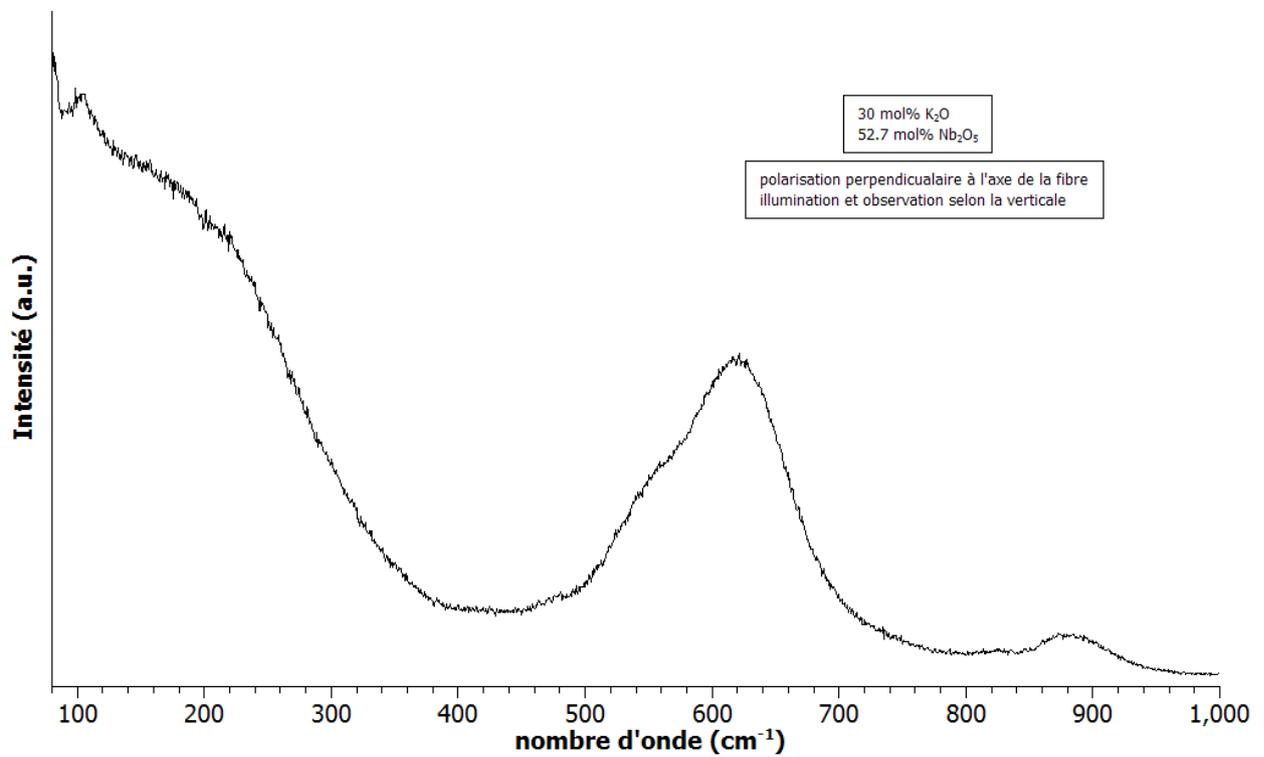
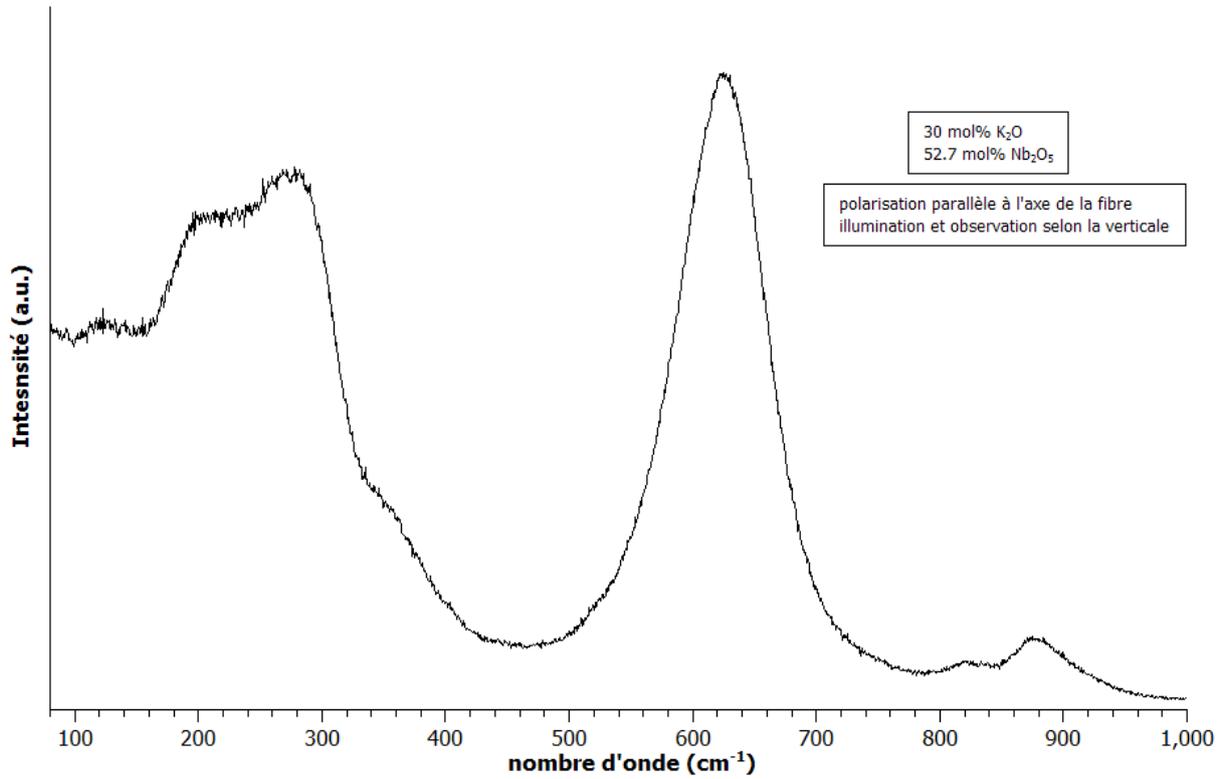
4/ Spectres de diffusion Raman à température ambiante
pour une composition de 51.9 mol% de Nb₂O₅



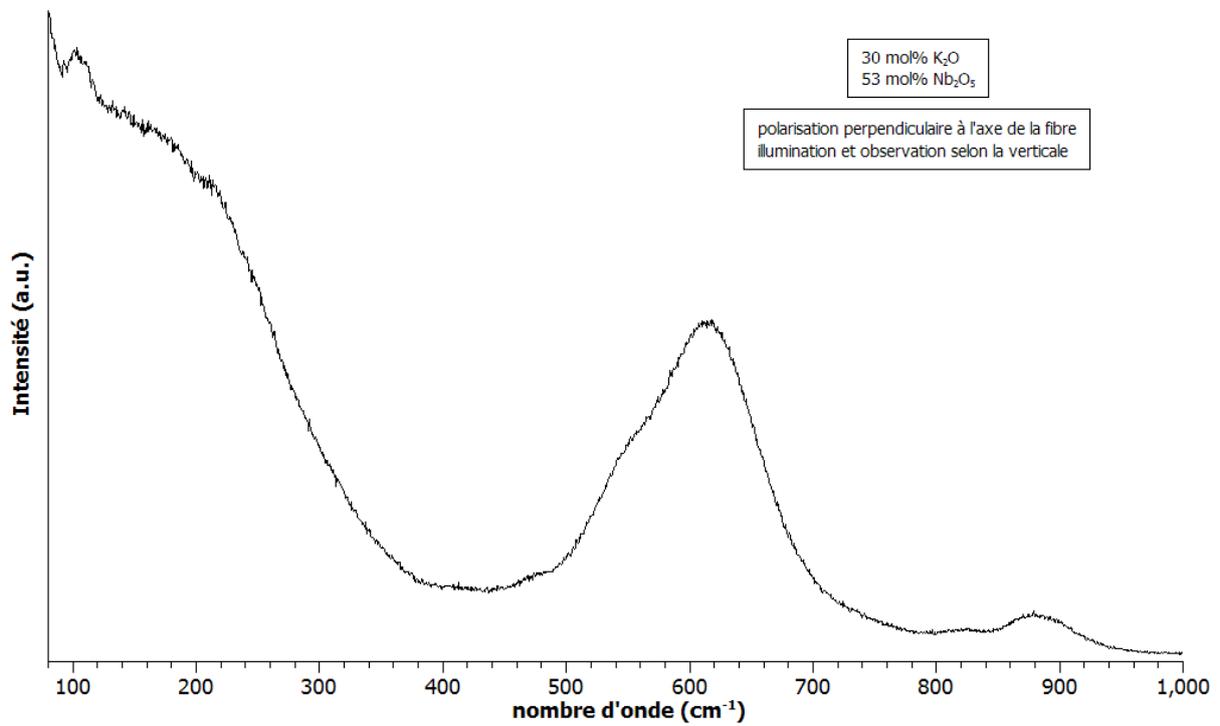
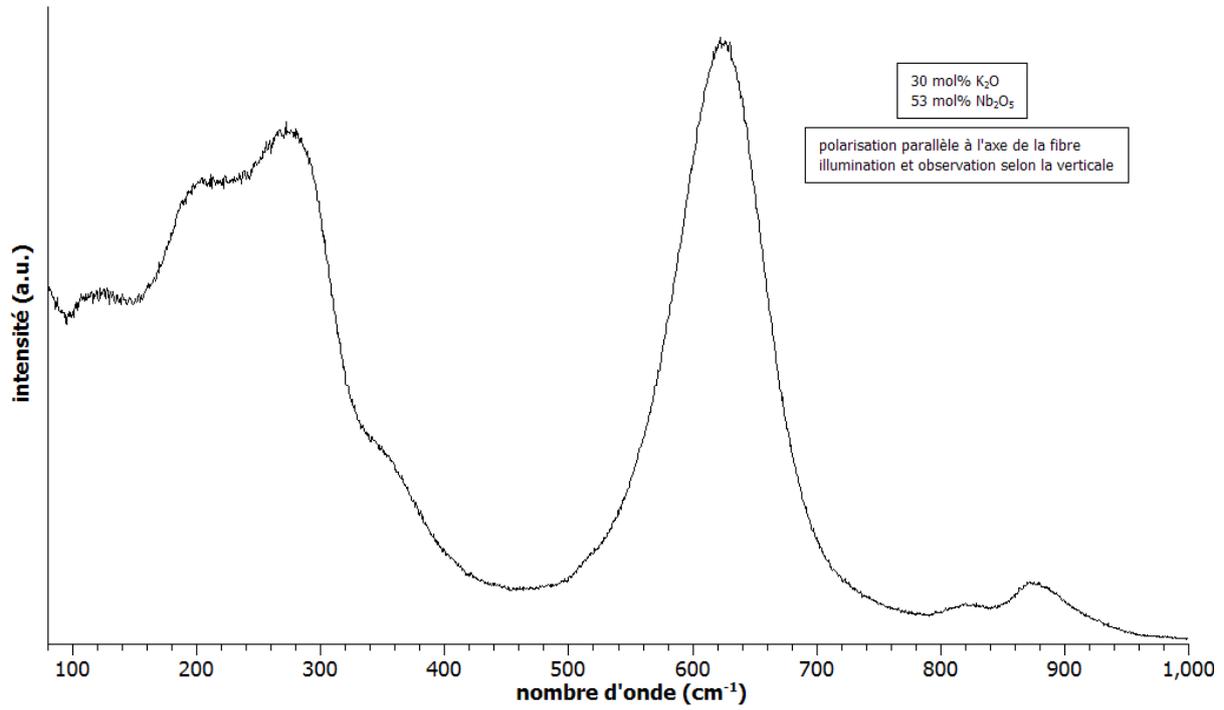
5/ Spectres de diffusion Raman à température ambiante
pour une composition de 52.3 mol% de Nb₂O₅



6/ Spectres de diffusion Raman à température ambiante
pour une composition de 52.7 mol% de Nb_2O_5



7/ Spectres de diffusion Raman à température ambiante
pour une composition de 53 mol% de Nb₂O₅



Résumé

Actuellement, les lasers bleus et UV sont utilisés dans de nombreux domaines d'application (médecine, stockage optique de données, micro-usinage, etc.). La conversion de fréquence à l'aide de cristaux non-linéaires apparaît comme une bonne solution pour obtenir de telles sources de lumière cohérente à partir de lasers solides usuels émettant dans l'IR, aucun effet laser UV n'étant possible dans quelque cristal que ce soit. Dans ce cadre, nous avons étudié trois matériaux ($K_3Li_{2-x}Nb_{5+x}O_{15+2x}$; $Ca_5(BO_3)_3F$ et $Bi_2ZnB_2O_7$) qui possèdent des propriétés optiques non-linéaires prometteuses. Nous avons étudié dans cette thèse deux diagrammes de phase : $K_2O-Li_2O-Nb_2O_5$ et $CaO-B_2O_3-CaF_2$ afin de déterminer et optimiser les conditions de croissance des cristaux correspondants.

Nous avons montré que la micro-goutte pendante est une méthode appropriée pour la croissance de cristaux à fusion non congruente (CBF) ou de cristaux de solution solide (KLN). Les fibres cristallines obtenues étaient transparentes, homogènes en composition et de bonne qualité cristalline. L'étude de la croissance de fibres de KLN a montré qu'il est très difficile d'obtenir des cristaux orientés selon l'axe a avec la technique utilisée. En ce qui concerne CBF, la viscosité du liquide impose de déterminer le couple vitesse de tirage/diamètre du capillaire le plus adéquat afin d'obtenir des cristaux transparents. Quant à BZBO, la couleur jaune-rouge des fibres obtenues est probablement une conséquence de la présence d'une autre phase plus riche en bismuth.

Mots clés:

Optique non linéaire; diagramme de phases; croissance cristalline; micro-goutte pendante; spectroscopie Raman

Summary

Blue and UV lasers are currently used for many applications as data storage, medicine, micromachining, etc. The frequency conversion by means of non-linear crystals appears as a good solution to obtain coherent light sources from usual solid lasers emitting in the IR, no UV laser effect can be produced in any crystal. In this frame, we studied three materials ($K_3Li_{2-x}Nb_{5+x}O_{15+2x}$ (KLN), $Ca_5(BO_3)_3F$ (CBF) and $Bi_2ZnB_2O_7$ (BZBO)) which possess promising non-linear optical properties. In this work, we studied two phase diagrams: $K_2O-Li_2O-Nb_2O_5$ and $CaO-B_2O_3-CaF_2$ in order to determine and optimize the growth conditions of the corresponding crystals.

We showed that μ -PD is a good technique for growing non congruently melting crystals (CBF) and crystals originating from a solid solution (KLN). The obtained single crystal fibres were transparent, homogeneous in composition and had a good crystalline quality. The study of the growth of KLN fibers showed that it is very difficult to obtain crystals oriented along the a axis with the used technique. With regard to CBF, the viscosity of the liquid requires to determine the most appropriate couple pulling rate/capillary diameter to obtain transparent crystals. For BZBO, the yellow-red colour of the obtained fibres is probably a consequence of the presence of another phase richer in bismuth.

Keywords

Non-linear optics; Phase diagrams; crystal growth; micro-pulling down; Raman spectroscopy