



HAL
open science

Recherche et élaboration de nouveaux matériaux pour les applications laser non-linéaires du moyen infrarouge

Vincent Tabouret

► To cite this version:

Vincent Tabouret. Recherche et élaboration de nouveaux matériaux pour les applications laser non-linéaires du moyen infrarouge. Matériaux. Université Pierre et Marie Curie, 2018. Français. NNT : . tel-01132944v1

HAL Id: tel-01132944

<https://hal.science/tel-01132944v1>

Submitted on 18 Mar 2015 (v1), last revised 10 Mar 2020 (v3)

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

**THÈSE DE DOCTORAT DE
L'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE**

Spécialité : Science des Matériaux

École Doctorale de Physique et Chimie des Matériaux

Présentée par

Jérémy RAME

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR de l'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE

**Recherche et élaboration de nouveaux matériaux
pour les applications laser non-linéaires du moyen
infrarouge**

Soutenue le 20 Novembre 2014

Devant le jury composé de :

Mme L. PINSARD-GAUDART	UPSud	Rapporteur
M. K. LEBBOU	ILM Lyon, CNRS	Rapporteur
Mme C. KIELECK	Institut Saint Louis	Examineur
M. D. BALITSKY	Cristal Laser	Examineur
M. G. WALLEZ	UPMC	Examineur
M. J. PETIT	ONERA	Co-directeur de thèse
M. B. VIANA	IRCP Chimie Paristech, CNRS	Directeur de thèse

Thèse préparée à l'Office National d'Études et de Recherches Aérospatiales

Remerciements

Cette thèse a été financée par l'ONERA et préparée au département matériaux et structure composite (DMSC) de l'ONERA Châtillon. Je tiens tout d'abord à remercier Jean-François Maire de m'avoir accueilli au sein du DMSC ainsi que Pascal Geoffroy de m'avoir accueilli dans son unité.

Je tiens ensuite à remercier l'ONERA, et particulièrement Daniel Abbé et Esteban Busso de la direction scientifique générale, pour m'avoir fait confiance et avoir financé mes travaux.

Je remercie ensuite Mme Loreynne Pinsard-Gaudart ainsi que M. Kheirredine Lebbou pour avoir accepté de rapporter ce travail de thèse. Je remercie également Mme Christelle Kieleck, M. Denis Balitsky et M. Gilles Wallez d'avoir accepté de participer à ce jury.

Je tiens à remercier vivement mon directeur de thèse, Bruno Viana de l'institut de recherche de Chimie Paristech, pour ses conseils avisés, ses encouragements, et pour m'avoir suivi durant cette thèse. Je remercie particulièrement Johan Petit de m'avoir transmis au quotidien sa motivation et sa passion pour la recherche. Cela a été un vrai plaisir de travailler avec lui durant ces trois années à l'ONERA, j'ai beaucoup appris. Il a su m'encourager et me pousser à donner le meilleur de moi-même.

Je tiens à remercier Gilles Hug du département d'étude des microstructures pour les nombreuses heures qu'il a pu accorder à mon initiation aux calculs *ab initio*. Ses conseils ont été précieux. Sans lui la partie théorique de l'étude de ZGP n'aurait jamais vu le jour.

Je remercie également Michel Bejet, bureau d'étude du DMSC, pour son aide précieuse. Son efficacité a souvent permis de résoudre des problèmes techniques qui ont pu survenir au cours de ces travaux. Sa participation a notamment été cruciale pour l'élaboration du dispositif de contrôle de pression. Je remercie également Patrick Caro pour son travail minutieux et sa réactivité.

Je remercie Marie-Hélène pour ces heures passées au MEB, à caractériser mes échantillons, qui m'ont aidé à mieux comprendre les problèmes liés à leur élaboration.

Je tiens à remercier les opticiens du département de mesure physique, Myriam Raybaut, Jean-Michel Melkonian, Antoine Godard, Quentin Clement, pour m'avoir fait partager leur connaissances en ONL et de m'avoir accordé de leur temps pour la caractérisation de mes cristaux.

Je tiens à remercier Denis Boivin et Nicolas Horezan, du département matériaux et structures métalliques de l'ONERA, pour leur travail minutieux et leurs conseils concernant les analyses MEB/EDS. Je remercie également Claire Sanchez pour son aide concernant la caractérisation d'échantillons par DRX et Lauë.

Je remercie Hervé Lachaud, de la direction commerciale et valorisation, de m'avoir conseillé et aidé dans les démarches relatives au dépôt de brevet.

Je tiens à remercier également Pierre Beauchêne, pour la pertinence de ses remarques et sa contribution à la mise au point du dispositif de contrôle de pression.

Je remercie tous les membres de l'IRCP à Chimie Paris, Gerard Aka, Didier Gourier,

Philippe Goldner, Daniel Caurant, Philippe Barboux, de m'avoir accueilli dans leur laboratoire. Je tiens à remercier particulièrement Domitille Giaume et Pascal Loiseau de m'avoir accordé de leur temps pour partager leurs connaissances en ICP et DRX. Je tiens également à remercier Akiko, Simon, Federico pour ces bons moments partagés au laboratoire ou en congrès.

Je souhaite également remercier tous mes collègues de l'ONERA, en particulier Aurélie, Gaëlle, Martine, Bruno, Jean-François, Michel, Jean-Claude, Romain, pour ces moments de détente, partagés autour d'un succulent repas à la cantine ou bien autour d'un café.

Je tiens à remercier Laurence pour sa bonne humeur et pour m'avoir souvent aidé dans des démarches administratives qui m'étaient souvent énigmatiques.

Je voudrais également remercier mes co-bureaux, Rémi, Lucile, Vincent, pour leur patience à mon égard et les moments de distraction passés ensemble.

Je remercie également mes collègues de l'ONERA du centre de Palaiseau, Cédric, Stéphane et Jean-Marc pour leur bonne humeur et les bons moments de détente passés ensemble. Je remercie particulièrement Sylvie pour son aide qui m'a souvent permis de faire face à des situations inattendues.

Je tiens également à remercier Aurélie pour m'avoir enseigné et fait partager sa passion pour la boxe, ainsi que mes partenaires, Yann, Pierre-Damien, Florent, Cédric, Julien, Laurent, Alphonse,... de m'avoir permis de progresser et de me défouler toutes les semaines.

Pour finir, mes proches, mes amis, ma famille, ont su m'encourager et me soutenir durant cette thèse, dans les bons moments comme dans les moins bons. Cela fait du bien d'avoir des personnes sur qui compter et je vous en remercie.

*"Dans la vie, rien n'est à craindre,
tout est à comprendre." - M. Curie*

*"Don't fear failure. Not failure, but low
aim, is the crime. In great attempts it
is glorious even to fail." - B. Lee*

Table des matières

Introduction	11
1 La conversion de fréquence dans le moyen infrarouge : État de l'art	13
1.1 Les Applications	13
1.1.1 Les contre-mesures optiques	14
1.1.2 La détection et l'analyse de gaz à distance	18
1.1.2.1 La technologie DIAL LIDAR	20
1.1.2.2 La technologie BAGI	22
1.2 Notions fondamentales d'optique non-linéaire et de cristallographie	25
1.2.1 Classification des cristaux et définitions d'optique cristalline	25
1.2.1.1 Groupes ponctuels et classes cristallines	25
1.2.1.2 Définition du repère optique	25
1.2.1.3 Les cristaux uniaxes et biaxes	26
1.2.1.4 Orientation des cristaux par la méthode de Lauë	29
1.2.1.5 Correspondance entre repère cristallographique et repère optique	29
1.2.2 Notions fondamentales d'optique non-linéaire	31
1.2.2.1 Généralités	31
1.2.2.2 Les différents types d'interactions de second ordre	32
1.2.2.3 Cas de l'OPO	34
1.2.2.4 L'accord de phase	35
1.2.2.5 La tolérance angulaire, spectrale et thermique	39
1.2.2.6 Le Walk-off	39
1.2.2.7 Le décalage de vitesse de groupe ou "walk-off" temporel	40
1.2.2.8 Le Quasi accord de phase	41
1.3 La couverture du moyen infrarouge par les sources laser	43
1.3.1 Les lasers à cascade quantique (LCQ)	43
1.3.2 Les sources paramétriques	46
1.3.2.1 Génération d'impulsions dans le domaine 2-4,5 μm	46
1.3.2.2 Génération d'impulsions dans le domaine 4,5-12 μm	48
1.4 Etat de l'art des cristaux non-linéaires	49
1.4.1 Généralités	49
1.4.2 Origine de la non-linéarité et propriétés des semi-conducteurs	51
1.4.3 Cahier des charges	53
1.4.4 Etat de l'art	53
1.4.4.1 Composés biréfringents binaires et ternaires	54
1.4.4.2 Composés quaternaires	59
1.4.4.3 Matériaux isotropes	61

1.4.5	AgGaGeS ₄ : Etat de l'art	62
1.4.5.1	Structure et domaine de stabilité d'AgGaGeS ₄	62
1.4.5.2	Méthodes d'élaboration	65
1.5	Méthodes d'élaboration des cristaux pour l'optique	66
1.5.1	Les méthodes de croissance rapide adaptées aux composés à fusion de type congruente	66
1.5.1.1	La méthode Verneuil	66
1.5.1.2	Les méthodes Czochralski et Kyropoulos	67
1.5.1.3	La méthode Bridgman-Stockbarger	70
1.5.2	Les méthodes de croissance lentes adaptées aux composés à fusion de type non-congruente	71
1.5.2.1	La croissance en flux	71
1.5.2.2	La croissance en solution aqueuse	72
1.5.2.3	La croissance hydrothermale	72
1.5.3	Techniques de structuration périodique des matériaux	73
1.5.3.1	Retournement de domaine dans les matériaux ferroélec- triques	73
1.5.3.2	Retournement de domaine dans les matériaux non ferro- électriques	74
1.6	Conclusion	75
2	Elaboration d'AgGaGeS₄ : Synthèse chimique et croissance cristalline	77
2.1	Synthèse chimique d'AgGaGeS ₄	77
2.1.1	Préparation de la synthèse	77
2.1.2	Synthèse en four double zone : Principe et Méthode	78
2.1.3	Premiers résultats	83
2.1.4	Étude de la variation de la pression de vapeur du GeS ₂ en fonction de la température	88
2.1.5	Amélioration du procédé : limitation de l'écart à la stœchiométrie induit par la vaporisation du GeS ₂	89
2.1.5.1	Limitation de la présence de points froids	89
2.1.5.2	Influence du rapport volume de l'ampoule sur la quantité de réactifs	90
2.1.5.3	Influence du refroidissement	92
2.1.5.4	Compensation de la déviation à la stœchiométrie par in- troduction d'un excès de GeS ₂	94
2.1.5.5	Synthèse sans creuset	95
2.1.5.6	Augmentation des quantités d'AgGaGeS ₄ produites et va- riation de la stœchiométrie	97
2.1.6	Bilan	99
2.2	Croissance cristalline d'AgGaGeS ₄	100
2.2.1	Croissance cristalline par la méthode Bridgman : Principe et méthode	100
2.2.1.1	Méthode	100
2.2.2	Premiers résultats	102
2.2.3	Amélioration du procédé	103
2.2.3.1	Optimisation du rapport du volume de l'ampoule sur la quantité de matière	103

2.2.3.2	Limitation de la vaporisation du GeS_2 : essai d'introduction d'un gaz inerte	105
2.2.3.3	Limitation de la condensation du Ge_2 : introduction d'une poudre de SiO_2	106
2.2.3.4	Autres solutions envisagées pour limiter la condensation du GeS_2	107
2.2.3.5	Croissance sans creuset	108
2.2.3.6	Étude de la surfusion d' AgGaGeS_4 par analyse thermique différentielle	111
2.2.3.7	Croissance à partir d'un germe monocristallin	114
2.2.3.8	Traitement thermique	120
2.2.3.9	Croissance cristalline à partir d'un mélange stœchiométrique	124
2.2.3.10	Croissance cristalline à partir d'un germe orienté	125
2.2.4	Caractérisations	127
2.2.4.1	Détermination de l'homogénéité chimique d'un lingot d'AGGS par EDS	127
2.2.4.2	Caractérisations optiques	132
2.2.5	Bilan	134
2.3	Conclusion	137
3	Amélioration des matériaux et des procédés d'élaboration	139
3.1	Mise au point d'un dispositif pour le contrôle en temps réel de la pression au cours du procédé de synthèse chimique	139
3.1.1	Contexte	139
3.1.2	Principe	141
3.1.2.1	Bilan	145
3.1.3	Mise au point du dispositif	147
3.1.4	Premiers tests du dispositif à température ambiante	148
3.1.5	Tests du dispositif : Influence de la dilatation du système	151
3.1.6	Conclusion	153
3.2	Amélioration des cristaux existants : Cas de ZnGeP_2	155
3.2.1	Contexte de l'étude	155
3.2.2	État de l'art	158
3.2.3	Problématique et objectifs	158
3.3	Amélioration des propriétés de ZnGeP_2 : Approche théorique	161
3.3.1	Outils théoriques	161
3.3.1.1	Théorie de la fonctionnelle de la densité	161
3.3.1.2	L'échange et la corrélation	162
3.3.1.3	La méthode FLAPW (Full Potential Linearized Augmented Plane Waves) et le code WIEN2k	163
3.3.2	WIEN2k	165
3.3.2.1	Construction de la structure	165
3.3.2.2	Initialisation	165
3.3.2.3	Cycle d'auto-cohérence, "self-consistency cycle" (SCF)	167
3.3.2.4	Optimisation structurale	167
3.3.2.5	Calcul de la structure électronique	167
3.3.3	Etude de ZGP	168
3.3.3.1	Calcul de la structure de bande de ZGP	169

3.3.3.2	Calcul de la densité d'états	171
3.3.3.3	Etude des vibrations de phonons dans ZGP	174
3.3.3.4	Influence du dopage à l'étain	177
3.3.4	Conclusion	179
3.4	Amélioration des propriétés de ZnGeP ₂ : Approche expérimentale	181
3.4.1	Synthèse Chimique	181
3.4.1.1	Principe et Méthode	181
3.4.1.2	Résultats	183
3.4.2	Croissance cristalline	184
3.4.2.1	Résultats	185
3.4.3	Post-traitements	191
3.4.4	Caractérisations	193
3.4.5	Comparaison avec l'état de l'art	194
3.4.6	Discussion	195
3.4.7	Bilan	196
3.5	Conclusion	197
	Conclusion générale	199
	Bibliographie	203

Introduction

De nombreuses applications en photonique longue distance nécessitent une propagation de la lumière à travers les bandes de transparence de l'atmosphère les plus favorables, notamment dans l'infrarouge moyen, entre 3-5 μm et 8-14 μm . Ceci permet d'envisager comme application la détection de diverses molécules (polluants, composés toxiques ...) à distance par des techniques de spectroscopie. Ce domaine spectral est aussi celui de la signature thermique des avions, utilisé par les systèmes de guidage de missiles pour traquer leur cible, ce qui intéresse le secteur militaire pour le développement de contre-mesures optiques. Ces applications nécessitent l'utilisation de sources laser de forte intensité et accordables en longueurs d'onde. Cependant, les sources laser classiques, à solide ou gaz, ne permettent pas de générer efficacement ce type de signaux, dans l'intégralité du domaine du moyen infrarouge. En revanche, les sources paramétriques optiques se sont imposées comme l'une des technologies de choix pour cette application. Elles permettent de générer des signaux pulsés, de forte intensité, accordables en longueurs d'onde. Les sources paramétriques optiques utilisent un cristal non-linéaire pour convertir des signaux provenant de sources classiques émettant dans le proche infrarouge (Nd:YAG, Tm:YLF, etc), vers le domaine du moyen infrarouge. Néanmoins, les cristaux non-linéaires les plus courants, à base d'oxyde, ne sont pas utilisables pour ces applications du fait d'absorptions multiphonons qui limitent leur transparence à 4-5 μm . Il est donc nécessaire d'employer des matériaux non oxydes tels que les sulfures ou phosphures, par exemple, qui ont une transparence plus étendue dans le moyen infrarouge. Cependant, ces composés sont moins matures technologiquement que les cristaux à base d'oxydes. Ce sont des composés généralement très réactifs, volatils à haute température, ce qui rend leur élaboration complexe.

A ce sujet, les matériaux des familles I-III-VI₂ et II-IV-V₂ du tableau périodique de Mendeleïev, ainsi que leurs dérivés, ont largement été étudiés ces dernières années. Parmi les matériaux leaders dans la conversion de fréquence, on peut citer entre autres ZnGeP₂ (ZGP) et AgGaSe₂ (AGSe). ZGP est le matériau de référence pour la conversion en bande II (3-5 μm) du fait de ses remarquables propriétés : un coefficient non-linéaire et une conductivité thermique élevés (75 pm.V^{-1} et 35 $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$). Cependant, son principal défaut vient de la présence d'une bande d'absorption à 9 μm qui limite son utilisation en bande III (8-14 μm) [1-6]. AGSe a un coefficient non-linéaire élevée ($d_{eff} = 35 \text{ pm.V}^{-1}$) et une transparence comprise entre 0,78 et 18 μm . C'est l'un des composés de références pour la conversion de fréquence en bande III (8-14 μm). Son principal défaut est lié à sa faible résistance au flux laser qui limite son utilisation pour des applications nécessitant une forte puissance [7-15].

Par conséquent, aucun matériau actuel ne permet de générer des impulsions de fortes intensités dans l'ensemble du moyen infrarouge. Il existe donc un besoin quant au développement de nouveaux cristaux non-linéaires. C'est pour répondre à ce besoin que cette étude a été proposée. L'objectif a été de développer de nouvelles solutions, des matériaux ou procédés innovants pour les applications visées.

Dans un premier temps, nous avons établi un cahier des charges afin de définir les propriétés importantes pour les applications visées. Nous avons ensuite effectué un état de l'art dans le but d'identifier les matériaux possédant des propriétés intéressantes pour ces applications. D'après ce travail, le composé AgGaGeS_4 (AGGS) s'est avéré être un candidat prometteur. Il présente, en effet, un bon compromis entre les avantages et inconvénients de ZGP et AGSe. Ce matériau est notamment transparent de $\sim 0,5$ à $11,5 \mu\text{m}$, compatible avec une pompe émettant à $1,064 \mu\text{m}$ et a une résistance au flux laser environ deux fois supérieure à celle d'AGGS. L'élaboration de ce matériau selon les étapes de synthèse chimique, croissance cristalline ainsi que sa caractérisation sera présentée dans le chapitre 2 de ce manuscrit.

Le chapitre 3 a été consacré à l'amélioration des matériaux et procédés existants. Nous avons cherché à améliorer le procédé de synthèse chimique, présenté dans le chapitre 2. Ce procédé, utilisé couramment dans la littérature pour la synthèse de matériaux de type I-III-VI₂/II-IV-V₂ et leur dérivés, présente en effet plusieurs inconvénients. On peut citer, entre autres, les variations de pression au cours du procédé qui peuvent entraîner des risques d'explosion et nécessitent une mise au point longue et coûteuse dans le cas du développement de nouveaux matériaux. Nous avons cherché à limiter ces inconvénients en proposant un dispositif permettant de mesurer, en temps réel, les variations de pression au sein du réacteur de synthèse. Le principe et la mise au point de ce dispositif seront ainsi présentés dans ce chapitre. D'autre part, nous nous sommes intéressés à ZGP dans le but d'améliorer les propriétés de ce matériau, notamment sa gamme de transmission. Ce travail s'est articulé autour de travaux théoriques et expérimentaux. L'objectif de l'étude théorique, par simulations *ab initio*, a été de déterminer l'origine de la bande d'absorption à $9 \mu\text{m}$ et d'étudier l'influence de substitutions ioniques sur les propriétés de ZGP. Suite aux résultats de cette étude, nous avons ensuite effectué une étude expérimentale pour déterminer l'influence de l'ajout d'un dopant sur les propriétés optiques de ce matériau. L'élaboration et la caractérisation de cristaux dopés seront ainsi présentées.

Chapitre 1

La conversion de fréquence dans le moyen infrarouge : État de l'art

Le moyen infrarouge présente un fort intérêt technologique du fait de la présence de bandes de transparence de l'atmosphère dans ce domaine qui permettent d'envisager de nombreuses applications laser qui seront décrites dans la première partie de ce chapitre. Un rappel des notions fondamentales d'optique non-linéaire nécessaire à la compréhension du fonctionnement des sources laser paramétriques sera ensuite proposé. Ces sources seront présentées ainsi que les lasers à cascade quantique qui font partie des technologies de choix pour la génération d'émissions laser dans le moyen infrarouge. Enfin, un état de l'art des cristaux non-linéaires utilisés dans les sources paramétriques pour réaliser la conversion de fréquence sera présenté ainsi qu'une description des principales méthodes utilisées pour l'élaboration de ces cristaux.

1.1 Les Applications

Les sources laser émettant dans le moyen infrarouge ont une forte importance technologique du fait de leurs applications potentielles dans de nombreux domaines [16–18] :

- la détection longue portée d'espèces chimiques dans l'air (polluants, composés toxiques, gaz de ville) : la région spectrale comprise entre 3 et 20 μm étant considérée comme la zone "d'empreinte digitale" de certaines molécules ;
- les contre-mesures optiques avec le brouillage infrarouge de missiles ;
- l'évaporation et le dépôt de films minces de polymères avec les techniques de dépôt par laser pulsé type "Resonant infrared pulsed laser deposition" (RIR-PLD) ;
- les techniques de spectroscopie haute résolution et en temps résolu "time-resolved spectroscopy" permettant d'exciter et sonder les transitions vibratoires des molécules ;
- les applications médicales telles que la neurochirurgie mini-invasive avec l'ablation de tissus dans le domaine 6,1-6,45 μm ;
- la découpe et la soudure de matériaux.

Dans le cadre de cette thèse, les applications visées sont essentiellement les contre-mesures optiques et la détection de gaz à distance. Nous allons ainsi détailler le principe de ces applications et donner plusieurs exemples de systèmes commerciaux actuels.

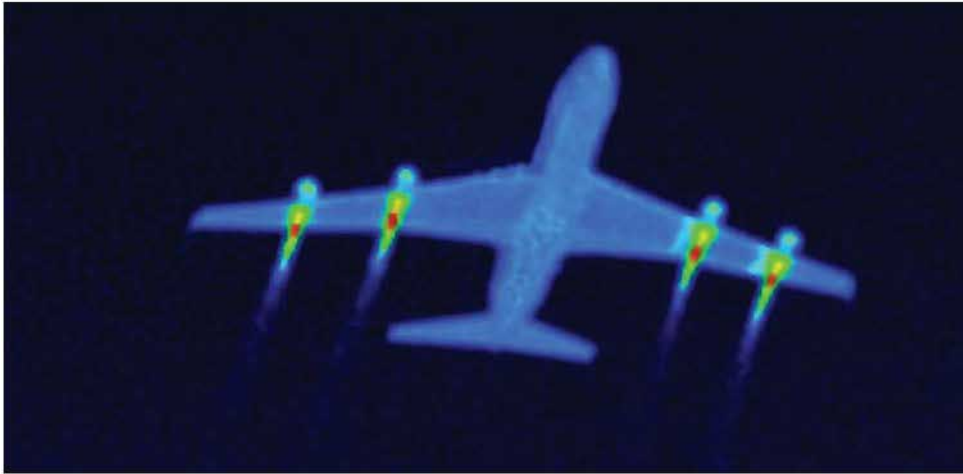


FIGURE 1.1 – Signature infrarouge d'un avion commercial [19].

1.1.1 Les contre-mesures optiques

Les contre-mesures ont été développées dans les années 1970 dans le but d'empêcher un missile autodirecteur ("tête chercheuse") d'atteindre sa cible. En effet, ce type de missile traque la chaleur issue des moteurs des aéronefs qui émettent dans le domaine du moyen infrarouge (Figure 1.1).

Les premières contre-mesures étaient de simples fusées lumineuses tirées à partir des avions ce qui avait pour effet de dévier le missile de sa trajectoire [20]. Ce type de contre-mesures est toujours utilisé sur les appareils militaires actuels, tels que l'hélicoptère Tigre (Airbus Helicopters) ou l'A400M (Figure 1.2) [21]. Néanmoins, les fabricants de missiles ont mis au point de nouveaux systèmes de guidage plus sensibles ce qui a conduit au développement de nouvelles contre-mesures destinées à brouiller le système de guidage de ces missiles. Elles sont généralement constituées de quatre éléments principaux [19] :

- un traqueur de missile, composé de caméras et d'optiques, qui a pour objectif de détecter la présence d'un missile ;
- un brouilleur, généralement constitué d'une source lumineuse qui va agir sur le système du guidage du missile ;
- un système de traitement de données destiné à des fonctions de contrôle et de reconnaissance de forme ;
- un composant mécanique qui a pour objectif de faire pivoter les systèmes de traque et de brouillage en direction du missile.

Les premiers systèmes de brouillage étaient des contre-mesures dirigées appelées "Directed InfraRed Counter Measure" (DIRCM). Le système de brouillage de ces contre-mesures était constitué d'une lampe dont la lumière était modulée et dirigée vers le missile à l'aide d'un miroir. Ceci avait pour conséquence de brouiller l'électronique du système de traque du missile et ainsi d'empêcher le verrouillage du missile sur sa cible infrarouge originelle. Les systèmes de guidage des missiles opéraient généralement à différentes bandes spectrales courtes, entre $1\text{-}3\ \mu\text{m}$ et $3\text{-}5\ \mu\text{m}$, par exemple. Ainsi, le système de brouillage se devait de produire un signal multibande afin d'être efficace [20]. Dans le cas des lance-roquettes tirés de l'épaule de type MANPADS (Man-Portable-Air-Defense-Systems), tels que le 9K32 Strela-2 visible sur la Figure 1.3, les fréquences de guidage utilisées sont généralement situées dans le proche et le moyen infrarouge [22]. Ce type



FIGURE 1.2 – Photographie d'un A400M libérant des leures conçus pour tromper les missiles anti-aériens à tête chercheuse thermique (en particulier les missiles sol-air) [21].

de missile à guidage infrarouge utilise un réticule rotatif qui produit un signal pulsé de plus en plus intense à mesure que le détecteur est dirigé vers la cible. Lorsque la cible est dans la ligne du capteur, celui-ci produit alors un signal constant qui est nécessaire pour «verrouiller» l'objectif et lancer le missile. Après lancement, le missile peut atteindre sa cible en deux à dix secondes. Ainsi, pour lutter contre ce type de menace, les dispositifs de contre-mesures doivent être très réactifs et efficaces. Cette catégorie de missile est toujours utilisé à l'heure actuelle, il a par exemple été utilisé en 2014 dans le conflit en Ukraine par les miliciens pro-Russes pour abattre des hélicoptères de l'armée Ukrainienne [23].

La société Sanders Associates, devenue BAE Systems, a mis au point le système de contre-mesures AN/ALQ-144 dans les années 1970. Ce système était composé d'un bloc de carbure de silicium chauffé qui pouvait irradier une grande quantité d'énergie infrarouge. Celui-ci était entouré d'un grand obturateur mécanique cylindrique qui permettait de produire un signal pulsé en modulant la sortie des signaux infrarouges. Ce signal pulsé était quasiment synchronisé avec la rotation du réticule des missiles ce qui empêchait au missile de se verrouiller sur sa cible avant lancement. Après lancement, le signal avait pour effet de dévier la trajectoire du missile loin de l'aéronef.

Ensuite, de nouveaux systèmes de guidage de missiles ont vu le jour dans les années 1990 ce qui a conduit au développement d'une nouvelle génération de contre-mesures utilisant des oscillateurs paramétriques optiques (OPO) pour moduler de façon "intelligente" la source lumineuse. Peu de sources pouvant émettre dans les bandes $1-2 \mu\text{m}$ et $3-5 \mu\text{m}$, et avec des puissances suffisantes, étaient disponibles à cette époque d'où l'utilisation d'OPO permettant d'émettre des signaux pulsés de forte puissance (quelques Watts) et accordables en longueurs d'onde. Le principe de ces systèmes consistait, dans un premier temps, à délivrer des pics de forte intensité ce qui avait pour effet d'aveugler les missiles afin qu'ils perdent leur focalisation sur le signal infrarouge stable émis par les moteurs de l'avion. Dans un second temps, le laser était éteint ce qui empêchait le missile de se



FIGURE 1.3 – Système de missile sol-air 9K32 Strela-2 à guidage infrarouge apparu dans les années 1970 (fabrication soviétique) [22].



FIGURE 1.4 – Système de contre-mesures AN/ALQ-144 de BAE Systems [24].

diriger vers le système de brouillage. En dehors des critères d'accordabilité et de puissance, ces systèmes se devaient d'être compacts et robustes pour pouvoir être installés sur des appareils militaires. Les systèmes OPO remplissant tous ces critères, ils ont été choisi pour cette application au détriment des lasers à doublage de fréquence de type CO_2 . Ces derniers permettaient d'atteindre les longueurs d'onde et les puissances nécessaires mais n'étaient pas assez robustes. C'est ainsi que les OPO se sont imposés comme technologie de choix pour les applications de contre-mesures [20].

Une nouvelle génération de contre-mesures a ensuite vu le jour dans les années 2000 baptisée système "Large Aircraft Counter Measure" (LAIRCM). Dans ces systèmes, le tracker du dispositif détecte les missiles en observant la lumière ultraviolette émise par leurs échappements. Le rayon de contre-mesures est dirigé vers le missile grâce au socle pivotant à 360° . Ce dispositif a été installé sur des centaines d'appareils tels que les avions de l'US Air Force C-5, C-17, C-130 et les hélicoptères de l'US Navy CH-46 et 53. La société BAE Systems produit le AN/ALQ-212 Advanced Threat Infrared Countermeasures (ATIRCM) qui est destiné à être installé sur les ailes des aéronefs ou bien sur des hélicoptères [24]. Le principal concurrent de BAE, Northrop Grumman's, produit le modèle Guardian, visible sur la Figure 1.5, qui est constitué d'une nacelle de 250 kg destinée à être installée sous les aéronefs [25].

Ces contre-mesures militaires présentent néanmoins un fort encombrement et ont un poids et un coût élevé ce qui limite leur utilisation à des aéronefs de grande taille. Néan-

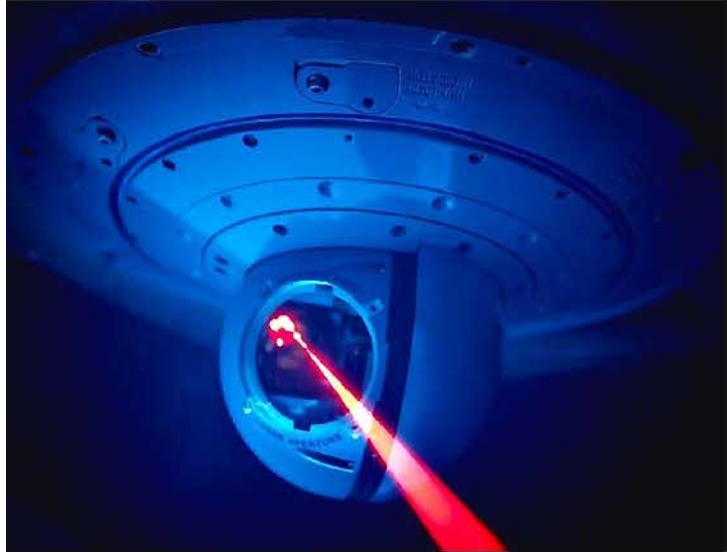


FIGURE 1.5 – Tourelle Guardian à faisceau dirigé produite par Northrop Grumman's [25].

moins, les hélicoptères et avions de petites tailles, civils et militaires, évoluant à de faibles vitesses, sont des cibles facilement atteignables par les MANPADS. Ainsi, il existe un besoin quant au développement de systèmes de contre-mesures adaptés à ce type d'appareils. C'est pour répondre à ce besoin que des recherches sont actuellement en cours dans le but de développer une nouvelle génération de contre-mesures infrarouges, plus compactes et à coût plus faible. C'est à ce propos que le Pentagone a lancé le programme "Common InfraRed Counter Measure" (CIRCM) qui est l'un des projets phare de ce domaine avec plus de 100 et 120 millions de dollars investis en 2013 et 2014. Les entreprises Northrop Grumman's et BAE systems se disputent actuellement un contrat de plus d'un milliard de dollars qui vise à produire plus de 1000 unités de contre-mesures optiques [26]. Ce programme CIRCM a pour but d'étendre l'utilisation des contre-mesures optiques à des avions et hélicoptères de petite taille déployés dans des zones sensibles où les MANPADS sont facilement disponibles. Cette nouvelle génération de contre-mesures a pour principal objectif de produire des systèmes de faible encombrement et poids pouvant produire une puissance suffisante pour réaliser le brouillage.

Plusieurs sociétés ont envisagé l'utilisation d'une autre technologie, les lasers à cascade quantique (LCQ), pour atteindre ces objectifs [27]. En effet, ce type de système permet de produire des signaux continus ou pulsés dont la longueur d'onde peut être accordée de manière à brouiller efficacement les systèmes de guidage de missiles les plus avancés [20]. La société Daylight Solutions (San Diego, USA) produit un module de contre-mesures baptisé Solaris qui est basé sur une technologie LCQ permettant de produire des énergies et longueurs d'onde compatibles avec les applications visées [27]. Northrop Grumman's produit le module CIRCM basé sur cette même technologie [28], présenté sur la Figure 1.6.

En revanche, la société BAE systems continue de développer la technologie OPO et produit un système CIRCM basé sur l'utilisation de cristaux de $ZnGeP_2$ (Figure 1.7) [29]. En dehors des États-unis, au moins trois entreprises offrent des contre-mesures optiques de type laser dont la technologie employée n'est pas communiquée. Selex ES (Edinburgh, Ecosse) fabrique plusieurs systèmes de contre-mesures adaptés aux avions ou hélicoptères. La société Indra (Madrid, Espagne) produit le système MANTA capable de brouiller



FIGURE 1.6 – Système de contre mesure CIRCM basé sur un laser à cascade quantique multiwatt produit par Northrop Grumman's [28].

simultanément des attaques de plusieurs missiles en utilisant plus de 30 longueurs d'ondes infrarouges. Pour finir, Elbit Systems Electro-Optics (Rehovot, Israël) produit les systèmes MUSIC (40 kg) et mini-MUSIC (19 kg) adaptés aux avions et hélicoptères [30].

L'utilisation de système de contre-mesures optiques pour la protection des avions civils a aussi été envisagée. En 2004, le département de la sécurité intérieure américaine (DHS) a passé un contrat d'une durée de 18 mois avec les sociétés BAE systems et Northrop grumman afin d'adapter les contre-mesures militaires de type DIRCM aux avions civils [31]. BAE a ainsi adapté son système ATIRCM aux avions civils et produit le JETEYE system. Un vol d'essai a été effectué entre les aéroports JFK de New-York et les aéroports de Los Angeles LAX et San Francisco SFO. Northrop grumman propose une version amovible de son modèle Guardian qui peut être montée sur un avion de ligne en une dizaine de minutes (par 2 personnes) ce qui permet d'installer ce système lorsque les avions sont déployés dans des zones à risques. Cependant, le déploiement de ce type de système est actuellement au point mort du fait des coûts élevés que ni les compagnies aériennes, ni les gouvernements ne veulent couvrir. En effet, outre le fait que ces systèmes de contre-mesures représentent un coût d'environ 1 à 2 millions de dollars par unité, leur installation entraîne une augmentation de la consommation de carburant de 3% du fait de leur poids et de l'augmentation de la traînée (lié à l'aérodynamisme) [19]. Les "accidents" de l'été 2014, notamment celui du vol Malaysia Airlines MH17 [32], abattu par un missile, vont peut-être faire évoluer cette analyse.

1.1.2 La détection et l'analyse de gaz à distance

Le moyen infrarouge est le domaine de signature spectroscopique de nombreuses molécules (Figure 1.8). Ceci permet ainsi d'envisager la détection de ces composés à longue distance du fait de la présence de fenêtres infrarouges de transmission atmosphérique, entre 3-5 μm et 8-14 μm . Les applications de la détection couvrent de larges domaines [17] :

- l'environnement avec l'analyse de la qualité de l'air intérieur (formaldéhydes) ou la



FIGURE 1.7 – Système de contre mesure CIRCUM basé sur un OPO ZnGeP_2 produit par BAE Systems [29].

- détection de polluants atmosphériques (méthane, dioxyde de carbone, CFC...);
- l'industrie pour la maintenance et la surveillance de sites de stockage, la détection de fuites ou le diagnostic et l'optimisation des performances moteur ;
- le biomédical avec le développement de diagnostics précoces par analyse de l'air expiré ou le contrôle du taux de glucose de façon non invasive [33];
- la sécurité et la défense avec la détection de composés toxiques (gaz sarin,...) ou explosifs (TNT,...).

Les technologies possédant le plus grand potentiel pour ce type d'applications sont basées sur des méthodes spectroscopiques telles que :

- la spectroscopie de plasma induit par laser, "Laser Induced Breakdown Spectroscopy" (LIBS) [34];
- la fragmentation par laser pulsé, "Pulsed Laser Fragmentation" (PLF) [35];
- la spectroscopie Raman [36];
- la spectroscopie par diffusion cohérente anti-stokes et Raman, "Coherent anti-Stokes Raman Diffusion" [37];
- la spectroscopie par absorption différentielle LIDAR, "Differential Absorption Lidar" (DIAL) [38];
- l'imagerie de gaz par analyse du signal rétrodiffusé, "Backscattered Absorption Gas Imaging" (BAGI) [39].

Du fait de leur forte sensibilité et de leur potentielle utilisation à longue portée, les technologies DIAL et BAGI s'avèrent être les plus prometteuses. Celles-ci nécessitent cependant l'utilisation de sources laser puissantes afin d'obtenir un rapport signal rétrodiffusé sur bruit suffisant et de pouvoir détecter des espèces à plusieurs kilomètres. D'autre part, elles nécessitent aussi l'utilisation de sources accordables en longueur d'onde afin de discriminer, par exemple, des espèces toxiques d'espèces présentes habituellement dans

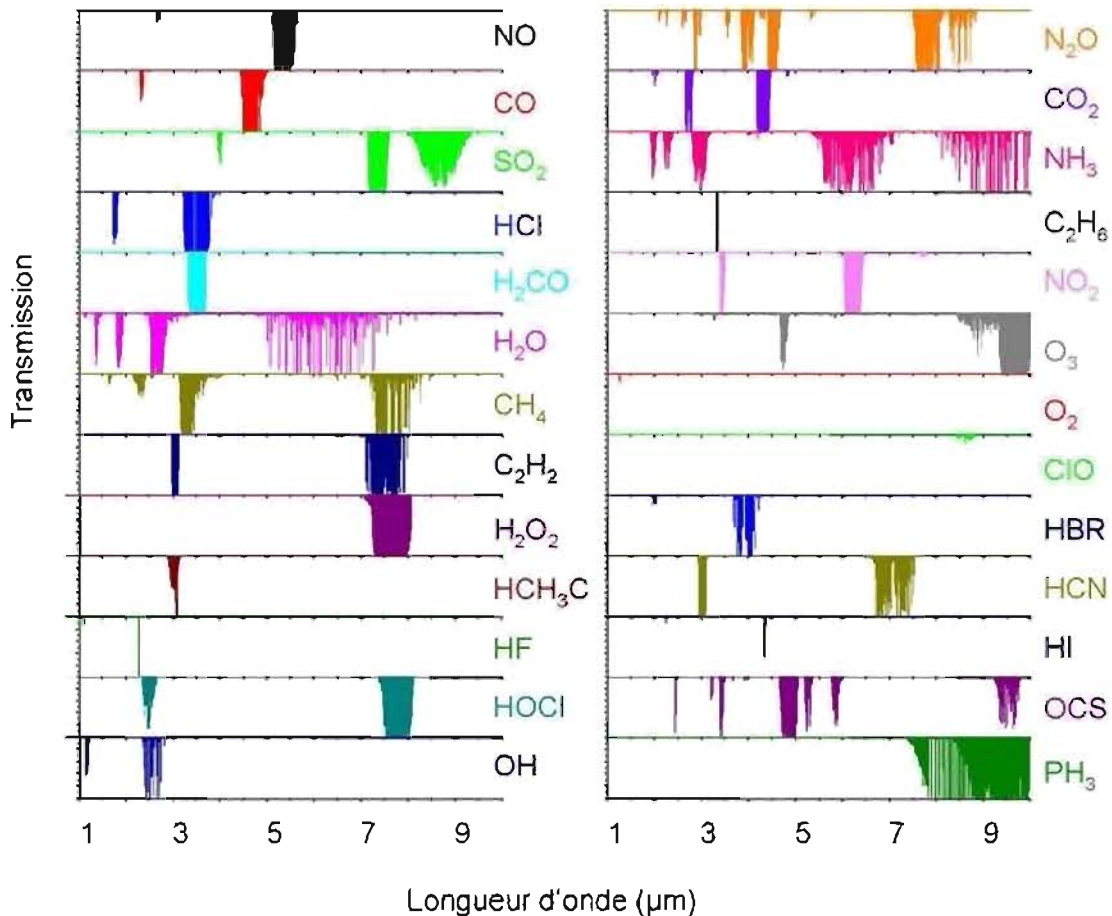


FIGURE 1.8 – Raies d'absorptions de plusieurs molécules gazeuses.

l'air dont les absorptions caractéristiques sont parfois superposées (CO_2 , H_2O , ...).

1.1.2.1 La technologie DIAL LIDAR

La technologie LIDAR "Light Detection and Ranging" permet, de façon générale, de déterminer la distance par rapport à un objet en émettant un signal puis en mesurant la durée nécessaire pour que ce signal atteigne sa cible et revienne jusqu'au détecteur [40] (Figure 1.9). Contrairement au radar qui utilise des ondes radios, le LIDAR utilise de la lumière infrarouge ou visible. Un système LIDAR est composé de trois principaux éléments :

- un système laser qui permet d'émettre un signal lumineux ;
- un télescope qui sert à récolter l'onde rétro-diffusée par les particules rencontrées ;
- un système de traitement de données qui permet d'analyser le signal reçu.

Lorsque les molécules diffusent le signal de façon élastique (pas d'échange d'énergie entre les photons émis et la molécule présente dans l'air), le photon est diffusé sans changement de fréquence. Lorsque la longueur d'onde est beaucoup plus grande que la taille des particules diffusantes, on est dans le cas de la diffusion Rayleigh. En revanche, lorsque la taille de la molécule qui diffuse est du même ordre de grandeur que la longueur d'onde de photon incident, on parle de diffusion de Mie. Dans les technique DIAL et BAGI (partie 1.1.2.2), c'est surtout cette rétrodiffusion de Mie par des particules solides

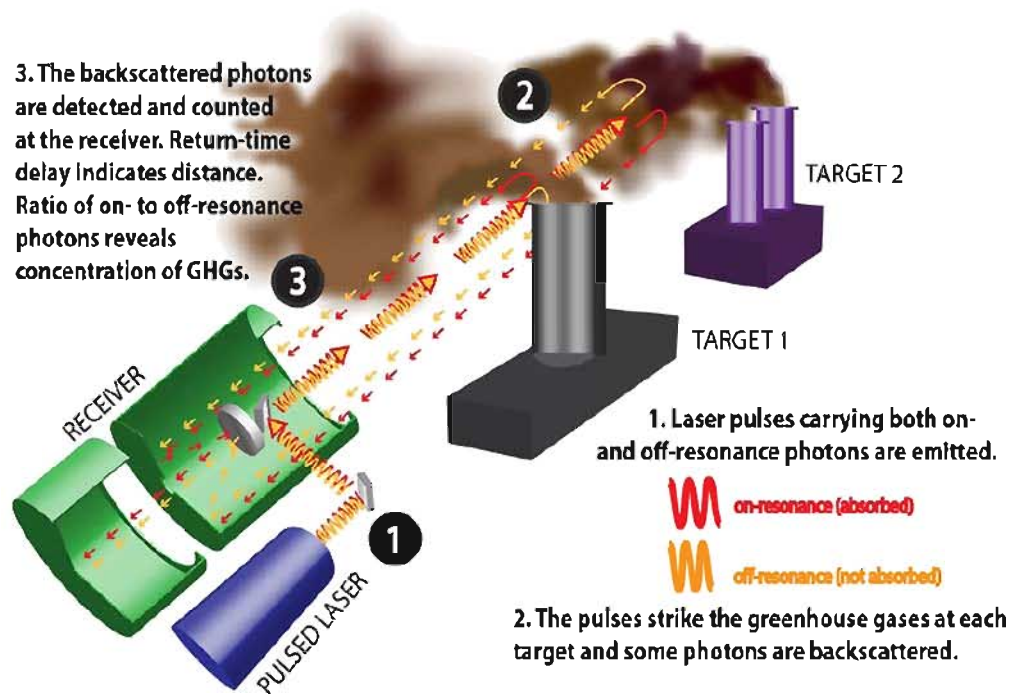


FIGURE 1.9 – Principe de la technique DIAL [40].

(poussières) ou liquides (aérosols) qui est utilisée.

La technologie DIAL LIDAR permet de mesurer la concentration d'un gaz dans l'air en émettant deux longueurs d'ondes caractéristiques d'une molécule à détecter (Figure 1.10(a)) : (i) une longueur d'onde λ_{on} en résonance par rapport à la bande d'absorption de la molécule à détecter (ii) une longueur d'onde λ_{off} hors résonance par rapport à la bande d'absorption de la molécule à détecter. Les deux longueurs d'onde doivent être suffisamment proches pour que la diffusion par les molécules rencontrées sur le trajet soit similaire. Ainsi, la différence du signal rétrodiffusé par les deux longueurs d'ondes sera due à l'absorption par la molécule à détecter ce qui va permettre de déterminer le profil de concentration de cette molécule (Figure 1.10(b)). La mesure du décalage doppler va d'autre part permettre de mesurer la vitesse du gaz.

Cette technique permet de déterminer la concentration d'un gaz dans l'air à une distance de plusieurs kilomètres avec une résolution de quelques dizaines de mètres. Elle permet, par exemple, de mesurer la concentration et la vitesse de déplacement des principaux gaz à effet de serre tels que le dioxyde de carbone (CO_2), le méthane (CH_4) et le protoxyde d'azote (N_2O).

Les diodes laser ont largement été utilisées comme source lumineuse dans les premiers systèmes DIAL. Cependant, la faible puissance de ces sources ne permettait pas d'effectuer des analyses à longue distance. Pour cette application, les oscillateurs paramétriques optiques se sont imposés comme une technologie de choix du fait de leur grande accordabilité et de la forte intensité crête des signaux qu'ils génèrent.

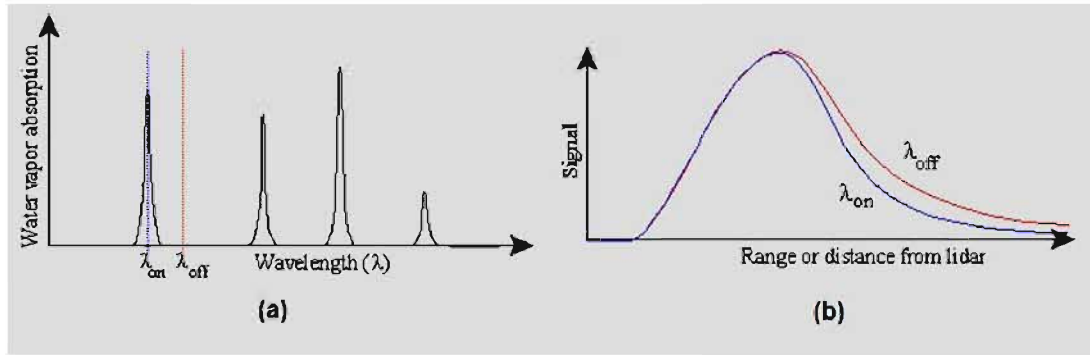


FIGURE 1.10 – (a) Absorptions caractéristiques de la vapeur d'eau et longueurs d'ondes émises -on (λ_{on}) et -off (λ_{off}) résonance. (b) Variation de l'intensité des signaux -on et -off résonance en fonction de la distance [41].

1.1.2.2 La technologie BAGI

La méthode BAGI, "Backscattered Absorption Gas Imaging" est une technique d'imagerie en temps réel qui permet la visualisation d'un panache de gaz. Cette technique de détection de gaz diffère de la technologie DIAL du fait qu'elle ne fournit pas une information concernant la concentration du gaz mais permet de détecter et visualiser en temps réel la présence d'un gaz sur un écran [39, 42]. Cette méthode est, en quelque sorte, une technique hybride entre l'imagerie laser radar (LADAR) et le LIDAR. Elle combine la capacité de détection de gaz du LIDAR avec la faculté d'imagerie instantanée du LADAR. Ce système est particulièrement adapté pour les applications liées à la détection de fuites de gaz telles que la localisation de fuite sur un gazoduc, la détection de déversements toxiques lors d'accidents industriels [43] ou bien la détection de fuites de gaz naturel pour la prospection [44]. Il a aussi un intérêt pour des applications militaires ou pour la sécurité civile car il permet de définir rapidement une zone contaminée par un gaz toxique ou signaler la présence d'explosifs. Pour finir, la présentation de l'analyse sous forme d'image permet une prise en main rapide de cette technologie par les services d'urgence. Ce système est utilisé, par exemple, pour détecter la source d'une fuite toxique dans un milieu urbain (Figure 1.11). Il permet notamment de distinguer un gaz toxique, tel que le gaz sarin, du bruit ambiant provenant des gaz émanant des échappements automobiles.

Le système BAGI est donc un système d'imagerie infrarouge en temps réel. La visualisation d'un gaz sur l'écran de l'appareil est possible lorsqu'un nuage de gaz absorbant entre dans le champ de vision de l'appareil ce qui atténue une portion du signal rétrodiffusé. Ceci a pour résultat de produire une image sombre sur l'écran et permet de visualiser le gaz [45] (Figure 1.12). La source laser utilisée doit être accordable en longueurs d'onde pour pouvoir identifier plusieurs types de gaz et de forte puissance afin de détecter des gaz à longue portée. En effet, la puissance de la source a une influence sur le contraste entre le gaz à détecter et le bruit ambiant car elle doit être assez élevée pour produire un signal rétrodiffusé d'une intensité suffisamment forte pour être détectée et discriminée du bruit ambiant. Les premières sources utilisées étaient des lasers CO_2 fonctionnant en mode continu qui permettaient d'obtenir une puissance en sortie élevée (>50 W) et étaient accordables dans la gamme 9-11 μm . Dans les années 1990, McRae et al. [39] ont développé des systèmes utilisant ce type de sources de 5 et 20 W permettant de détecter des fuites à des distances respectives allant jusqu'à 30 et 125 m. Par la suite, des systèmes utilisant

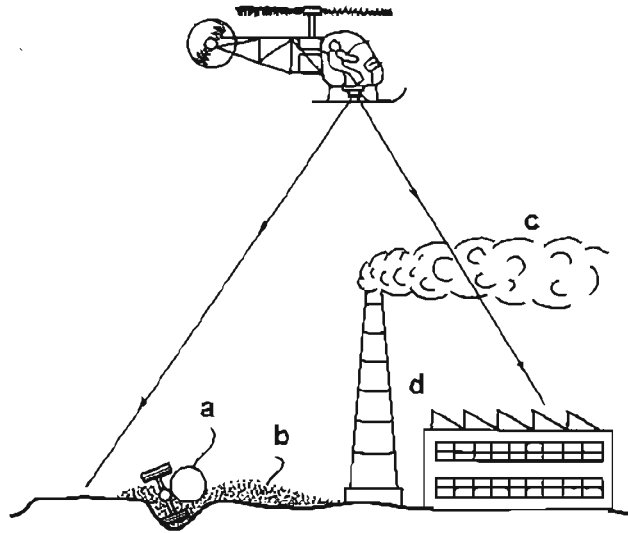


FIGURE 1.11 – Schéma de principe d'utilisation du système BAGI monté sur hélicoptère permettant de discriminer la présence d'un gaz toxique (b), issu d'un déversement accidentel (a), d'un gaz non toxique (c) produit par une usine (d) [39].

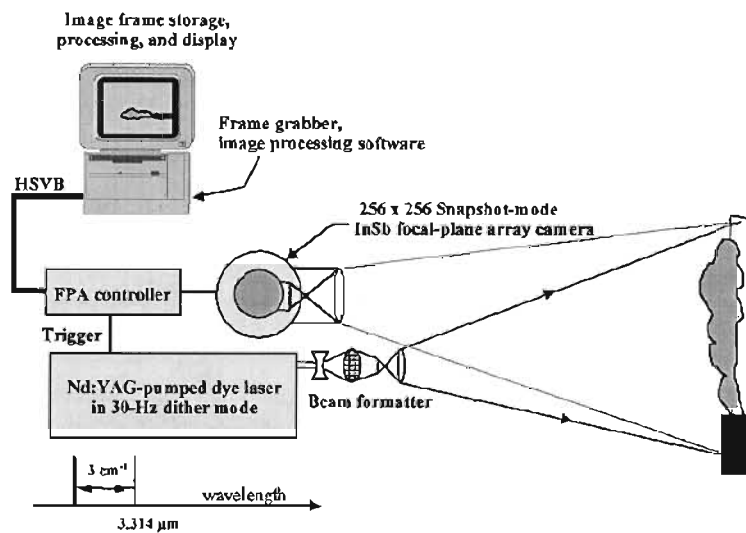


FIGURE 1.12 – Schéma de principe du système BAGI [45]

des sources laser pulsés [44] permettant d'avoir une plus large accordabilité et de fortes puissances crêtes ont été développées. Ces systèmes ont permis d'augmenter la sensibilité de la technologie BAGI, permettant de détecter des fuites de plus en plus faibles à des distances de plus en plus importantes [42].

1.2 Notions fondamentales d'optique non-linéaire et de cristallographie

Dans cette partie, nous allons effectuer un rappel sur les notions fondamentales de cristallographie et d'optique non-linéaire (ONL). L'objectif de cette partie est d'une part, de donner des notions de bases d'optique permettant à des non-spécialistes de ce domaine de comprendre le fonctionnement des sources laser que nous allons décrire par la suite. D'autre part, le second objectif est de faire le lien entre les paramètres importants pour les applications en optique non-linéaire et les propriétés des matériaux.

1.2.1 Classification des cristaux et définitions d'optique cristalline

1.2.1.1 Groupes ponctuels et classes cristallines

Les cristaux sont des milieux structurés périodiquement et ordonnés dans les trois dimensions de l'espace. Les différents éléments d'un cristal s'inscrivent dans le repère cristallographique $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$ qui caractérise sa structure atomique. Ce repère sert de référence pour l'orientation des cristaux dans l'espace. Les cristaux sont classés en 32 groupes ponctuels de symétrie eux mêmes classés en 7 systèmes cristallins. Nous allons voir par la suite que seules les classes cristallines ne comportant pas de centre d'inversion peuvent conduire à des applications en optique non-linéaire. De ce fait, seulement 21 classes cristallines peuvent conduire à des effets non-linéaire du second ordre (Figure 1.1).

TABLE 1.1 – Classes cristallines non centrosymétriques.

Système cristallin	Axes	Angles	Classes cristallines
triclinique	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	1
monoclinique	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ; \beta > 90^\circ$	2, m
orthorhombique	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	222, mm2
trigonal	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	3, 32, 3m
hexagonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$	6, -6, 6mm, 622, -6m2
quadratique	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	4, -4, 4mm, 422, -42m
cubique	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	23, 432, -43m

1.2.1.2 Définition du repère optique

Les cristaux anisotropes appartenant à ces classes cristallines sont classés en deux catégories selon la symétrie de leur tenseur de susceptibilité linéaire (électrique) χ et des relations qui existent entre leurs indices de réfraction ($n_i = \sqrt{1 + \chi_i}$) : les **cristaux uniaxes** et les **cristaux biaxes**. Pour indiquer la direction de propagation d'un faisceau, nous allons nous rapporter au repère optique diélectrique (X,Y,Z) où une direction de propagation " \vec{k} " est caractérisée en coordonnées sphériques par les angles θ et φ (Figure 1.13).

Dans un milieu anisotrope, l'indice de réfraction dépend de la direction de polarisation du rayon lumineux qui le traverse. Ainsi, nous pouvons définir l'**axe optique** du milieu comme étant la direction de propagation pour laquelle l'indice de réfraction est indépendant de la direction de polarisation de l'onde incidente.

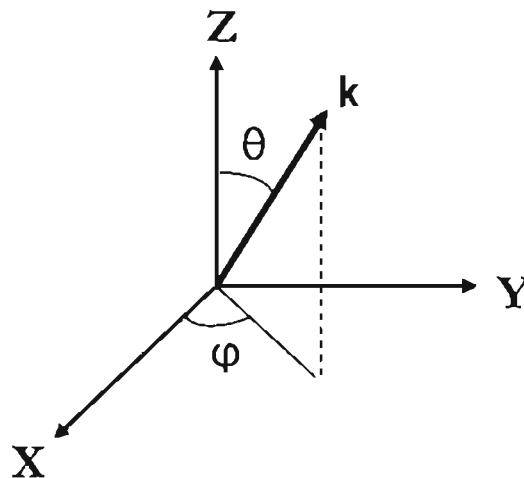


FIGURE 1.13 – Repère optique diélectrique (X, Y, Z) où une direction de propagation \vec{k} est caractérisée en coordonnées sphériques par les angles θ et φ .

D'autre part, on peut définir la **surface d'onde** comme étant l'ensemble des points atteints par les extrémités des rayons émis par une source à un instant t . Dans le cas d'un milieu isotrope, la surface d'onde est une sphère car tous les rayons se déplacent à la même vitesse. Dans un milieu anisotrope, la vitesse des rayons va dépendre de leur direction. Dans ce cas, la surface d'onde n'est plus une sphère mais un ellipsoïde appelé "ellipsoïde des indices" qui possède 3 axes orthogonaux.

1.2.1.3 Les cristaux uniaxes et biaxes

1.2.1.3.1 Les cristaux uniaxes

Dans les cristaux uniaxes, la lumière se propage dans une même direction à deux vitesses différentes, créant ainsi deux ondes lumineuses distinctes caractérisées par deux indices de réfraction principaux :

- $n_x = n_y = n_o$;
- $n_z = n_e$.

avec n_o et n_e appelés respectivement indices ordinaires et extraordinaires. Ces indices permettent de caractériser deux types d'ondes :

- L'onde **ordinaire**, caractérisée par l'indice n_o , est polarisée perpendiculairement au plan principal qui contient à la fois le vecteur de propagation de l'onde qui traverse le milieu et l'axe optique Z . L'indice n_o est indépendant des angles θ et φ ;
- L'onde **extraordinaire**, caractérisée par l'indice n_e , qui est polarisée dans le plan principal. Elle dépend de l'angle θ entre la direction de propagation de l'onde et l'axe optique Z . De plus, $n_e(\theta)$ est compris entre n_o pour $\theta = 0$ et n_e pour $\theta = \frac{\pi}{2}$.

La différence entre ces deux indices ordinaire et extraordinaire permet d'introduire le terme de **biréfringence** noté $\Delta = n_o - n_e$.

Deux types de caractères uniaxes peuvent être définis en fonction des valeurs des indices n_o et n_e :

- Lorsque $n_o > n_e$, le cristal est dit **uniaxe négatif** ;
- Lorsque $n_o < n_e$, le cristal est dit **uniaxe positif**.

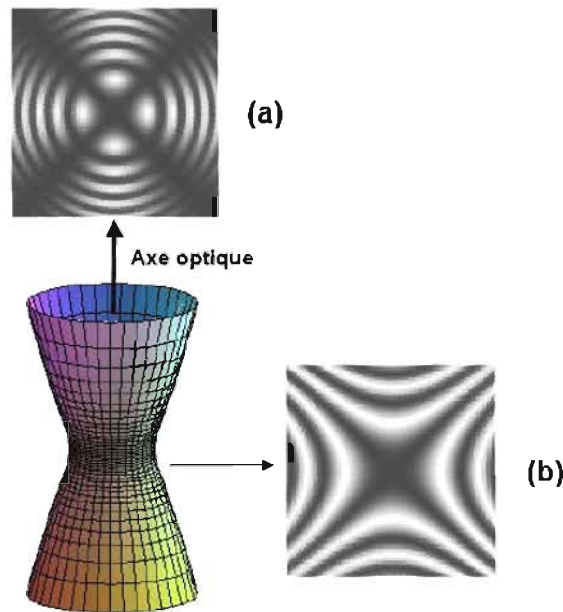


FIGURE 1.14 – Surface d'égalité de distance de phase et figures d'interférence obtenues dans le cas de l'observation d'un cristal uniaxe à travers un conoscope, en vue perpendiculaire (a) et parallèle (b) à l'axe optique [46].

Le caractère uniaxe peut être déterminé par l'étude des figures d'interférence en lumière convergente avec un conoscope (Figure 1.14). Cette méthode permet d'orienter des cristaux dans le cas d'orientations cristallographiques simples. L'orientation des cristaux peut aussi se faire par la méthode de Lauë dont nous décrirons le principe par la suite.

Les systèmes cristallins produisant le caractère uniaxe sont :

- quadratiques ;
- trigonaux ;
- hexagonaux.

De très nombreux cristaux naturels sont uniaxes tels que la calcite ou le quartz par exemple.

1.2.1.3.2 Les cristaux biaxes

Les cristaux biaxes sont caractérisés par les trois indices de réfraction n_x , n_y et n_z . De par la symétrie de l'ellipsoïde des indices (Figure 1.15), il existe deux sections circulaires qui contiennent chacune Y et un vecteur du plan XZ de longueur n_y . Les axes optiques perpendiculaires à ces sections circulaires sont situés dans le plan XZ et sont symétriques par rapport à l'axe Z . L'angle aigu formé entre les deux axes optiques est noté $2V$ et permet d'indiquer le caractère positif ou négatif des cristaux biaxes :

- Lorsque Z est la bissectrice de l'angle $2V$, le cristal biaxe est dit positif ;
- Lorsque X est la bissectrice de l'angle $2V$, le cristal biaxe est dit négatif.

Par rapport aux cristaux biaxes, les cristaux uniaxes sont donc un cas particulier dans lequel deux indices sont égaux. De la même manière que pour les cristaux uniaxes, la détermination du caractère biaxe peut être réalisée par l'étude des figures d'interférences à l'aide d'un conoscope (Figure 1.16).

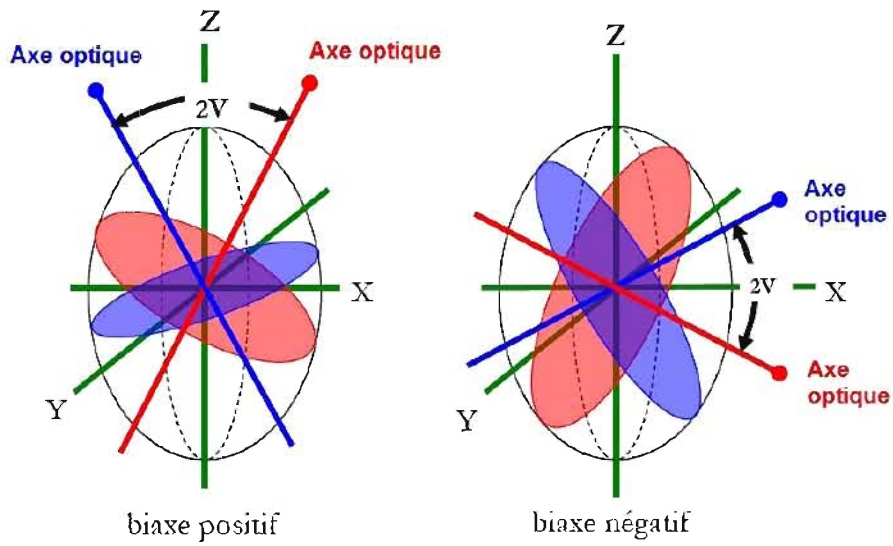


FIGURE 1.15 – Cristal biaxe positif (gauche) et négatif (droite) [46].

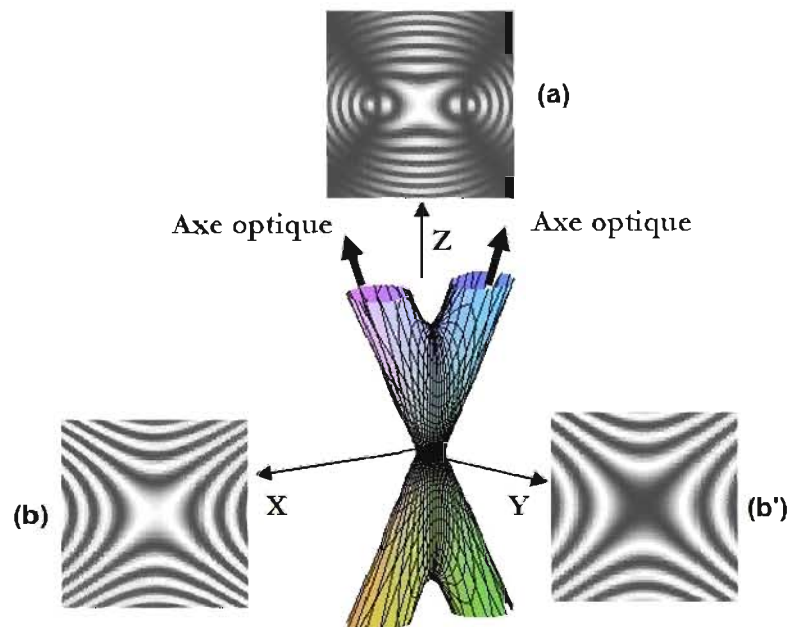


FIGURE 1.16 – Surface d'égalité de distance de phase et figures d'interférence obtenues dans le cas de l'observation d'un cristal biaxe à travers un conoscope, en vue perpendiculaire (a) et parallèle (b et b') à Z [46].

Les systèmes cristallins produisant le caractère uniaxe sont :

- tricliniques ;
- monocliniques ;
- orthorhombiques.

1.2.1.4 Orientation des cristaux par la méthode de Lauë

Les propriétés des cristaux non-linéaires sont dépendantes de l'orientation cristallographique du monocristal. La "méthode de Lauë" est couramment utilisée en laboratoire pour orienter les monocristaux suivant une direction cristallographique particulière. Son principe consiste à irradier un monocristal fixe par un faisceau polychromatique (rayons X, neutrons) et recueillir le cliché de diffraction résultant sur un détecteur plan placé de façon normale au faisceau incident. Le cliché peut être enregistré en "réflexion", lorsque le détecteur est placé entre le faisceau et l'échantillon ou en "transmission" lorsque le détecteur est placé derrière l'échantillon. Le cliché résultant est composé de taches qui représentent les directions de l'espace réciproque. Le faisceau incident est diffracté lorsque la condition de Bragg est satisfaite, c'est à dire lorsque :

$$n \cdot \lambda_\theta = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin\theta \quad (1.1)$$

avec

- λ_θ la longueur d'onde du faisceau incident ;
- n l'ordre de diffraction ;
- d_{hkl} la distance entre les plans (hkl) ;
- θ l'angle entre le faisceau direct et une famille de plans réticulaires (hkl).

L'objectif est de retrouver les directions de l'espace réciproque qui ont diffracté et d'indexer les taches de diffraction selon la nomenclature [hkl]. Une fois ce travail effectué, on peut calculer les désorientations par rapport à un point considéré ((100) par exemple). On peut ainsi corriger cette désorientation pour la ramener, par exemple, au centre du diagramme. Au cours de nos études, nous avons utilisé le logiciel OrientExpress pour l'orientation des cristaux. Ce logiciel gratuit permet l'indexation du diagramme expérimental par superposition avec un diagramme simulé par le logiciel (Figure 2.38). Une fois les taches indexées, le logiciel permet de calculer les corrections angulaires à apporter pour pouvoir réorienter le cristal suivant la direction choisie.

1.2.1.5 Correspondance entre repère cristallographique et repère optique

La méthode de Lauë, précédemment décrite, permet de déterminer l'orientation d'un cristal suivant le **repère cristallographique** $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$ qui est lié à la maille cristalline. Néanmoins, les applications en optique non-linéaire nécessitent l'orientation d'un cristal par rapport au **repère optique diélectrique** (X,Y,Z). Les indices optiques sont utilisés pour faire correspondre ces deux repères. En général, la convention utilisée est :

$$n_X < n_Y < n_Z \quad (1.2)$$

Dans le cas d'AgGaGeS₄, le cristal que nous allons étudier dans le chapitre 2, la dispersion des indices de réfraction est indiquée dans le tableau 1.2 [47]. L'indice n_c est plus petit que les indices n_a et n_b qui ont des valeurs très proches et qui se croisent à 548 nm et 7,565 μ m. Ainsi, la correspondance xyz = cab permet de satisfaire la relation 1.2 dans le moyen infrarouge (au delà de 7,565 μ m) (Figure 1.18).

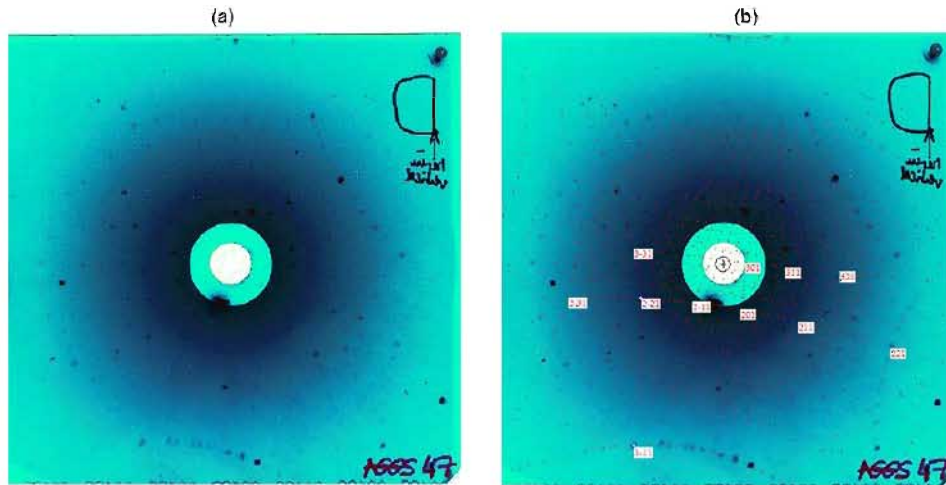


FIGURE 1.17 – Captures d'écran du logiciel OrientExpress : indexation du diagramme expérimental (a) par superposition avec le diagramme simulé par le logiciel (points rouges)(b).

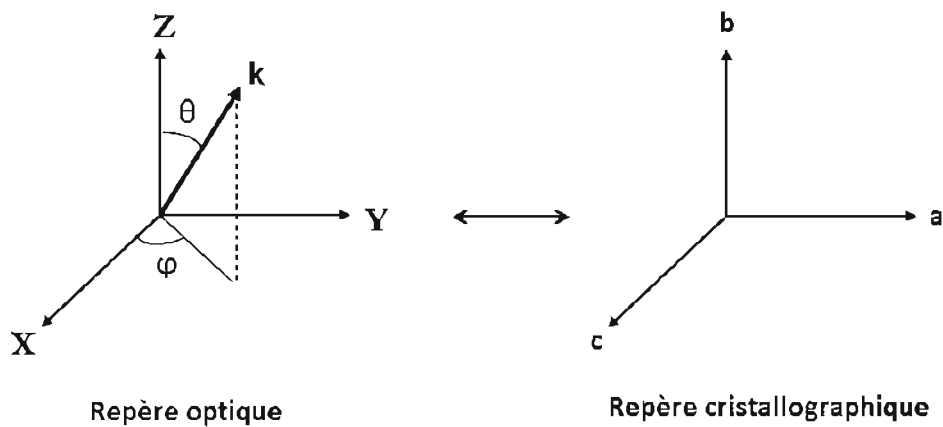


FIGURE 1.18 – Correspondance entre les repères cristallographiques et optiques pour le matériau AgGaGeS_4 .

TABLE 1.2 – Dispersion des indices de réfraction d' AgGaGeS_4 [47].

λ (μm)	n_c	n_b	n_a
0,5	2,4377	2,5128	2,5125
0,6	2,3706	2,4355	2,4362
0,8	2,3151	2,3723	2,3733
1,064	2,2866	2,3411	2,3421
2,0	2,2599	2,3112	2,3144
4,0	2,2497	2,2985	2,3013
10,6	2,2139	2,2472	2,2448
11,5	2,2068	2,2369	2,2324

1.2.2 Notions fondamentales d'optique non-linéaire

1.2.2.1 Généralités

Lorsqu'un matériau est soumis à un champ électrique \vec{E} , ses atomes et électrons peuvent réagir à ce champ ce qui produit un changement dans la distribution spatiale et temporelle des charges. L'effet principal des forces exercées par le champ électrique sur les particules chargées va être le déplacement des électrons de valence de leur orbite normale. Cette perturbation crée des dipôles électriques dont la manifestation macroscopique va être la polarisation \vec{P} .

Lorsque le champ électrique est de faible intensité, la polarisation est proportionnelle à ce champ. Les propriétés optiques du matériau vont être indépendantes de l'intensité de la lumière et la longueur d'onde de la radiation va rester constante. Il s'agit de l'optique linéaire décrite par la relation :

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \chi^{(1)} \vec{E} \quad (1.3)$$

avec

- \vec{P} la polarisation ;
- \vec{E} le champ électrique ;
- ε_0 la permittivité diélectrique dans le vide ;
- $\chi^{(1)}$ la susceptibilité électrique de 1^{er} ordre.

La susceptibilité linéaire est liée à l'indice de réfraction par la relation :

$$\chi^{(1)} = n_0^2 - 1 \quad (1.4)$$

Elle est liée à la permittivité diélectrique ε par la relation :

$$\varepsilon = \varepsilon_0 (1 + \chi^{(1)}) \quad (1.5)$$

La susceptibilité linéaire est responsable des propriétés linéaires des matériaux telles que :

- la réfraction ;
- la biréfringence (via son aspect tensoriel) ;
- la dispersion (via sa partie réelle) ;
- l'absorption (via sa partie imaginaire).

En revanche, lorsque le matériau est soumis à un rayonnement intense, comme dans le cas d'un laser, l'amplitude des dipôles ne reproduit pas fidèlement le champ électrique sinusoïdal qui les génère ce qui induit le rayonnement d'une onde déformée contenant des fréquences supplémentaires par rapport à l'onde d'origine. A l'échelle microscopique, cet effet non-linéaire est généralement faible par rapport à la composante linéaire et cela même à des rayonnements de haute intensité. Ainsi, pour observer cet effet, les ondes doivent interagir de façon cohérente à l'échelle atomique. Ceci implique que les ondes générées et les ondes incidentes soient en phase. Dans ce cas, la polarisation du matériau va dépendre de l'intensité du champ électrique appliqué ce qui peut s'écrire (en considérant les interactions loin de la résonance, sans perte et en négligeant la dispersion) :

$$\vec{P} = \varepsilon_0 (\chi^{(1)} \vec{E} + \chi^{(2)} \vec{E} \vec{E} + \chi^{(3)} \vec{E} \vec{E} \vec{E} + \dots) \quad (1.6)$$

avec $\chi^{(2)}$ et $\chi^{(3)}$ les susceptibilités non-linéaires de 2^{ème} et 3^{ème} ordre.

Normalement, $\chi^{(1)} \vec{E} \gg \chi^{(2)} \vec{E} \vec{E} \gg \chi^{(3)} \vec{E} \vec{E} \vec{E}$ ce qui implique que les effets non-linéaires sont négligeables jusqu'à ce que le champ électrique soit suffisamment important.

1.2.2.2 Les différents types d'interactions de second ordre

La susceptibilité de second ordre $\chi^{(2)}$ est responsable des procédés impliquant des interactions entre trois photons tels que :

- la génération de second Harmonique, "Second Harmonic Generation" (SHG) ;
- la génération de somme de fréquence, "Sum Frequency Generation" (SFG) ;
- la génération de différence de fréquence, "Difference Frequency Generation" (DFG) ;
- la génération paramétrique optique, "Optical Parametric Generation" (OPG) ;
- l'amplification paramétrique optique, "Optical Parametric Amplification" (OPA) ;
- l'oscillateur paramétrique optique, "Optical Parametric Oscillation" (OPO).

Dans ces processus, les ondes interagissent entre elles de façon constructive ou destructive impliquant la conservation du moment et de l'énergie des photons. Les champs des trois ondes sont couplés les uns avec les autres à travers la susceptibilité de second ordre et le couplage fournit le mécanisme pour l'échange d'énergie entre les champs qui interagissent. La susceptibilité non-linéaire de second ordre peut être écrite sous la forme suivante en coordonnées cartésiennes :

$$\vec{P}_j = \epsilon_0 \chi_{ijk}^{(2)} \vec{E}_j \vec{E}_k \text{ avec } i, j, k = 1, 2, 3 \text{ pour chaque onde.} \quad (1.7)$$

Le tenseur $\chi^{(2)}$ a, en général, 27 coefficients $\chi_{ijk}^{(2)}$. Cependant, en tenant compte des **conditions de symétrie**, $\chi^{(2)}$ peut être exprimé par un tenseur bi-dimensionnel 3 x 6, appelé tenseur d, allant de d_{11} à d_{36} [48]. Il y a généralement un coefficient principal associé à une direction de propagation selon laquelle la génération d'harmonique est maximale. Le tenseur $\chi^{(2)}$ a une valeur nulle dans les cristaux possédant un centre d'inversion ce qui implique que les procédés non-linéaires de second ordre sont possibles uniquement dans des cristaux non centrosymétriques (voir partie 1.2.2.4).

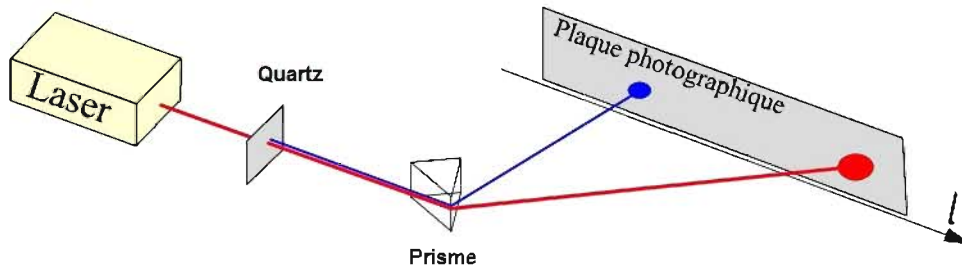


FIGURE 1.19 – Première expérience de doublage de fréquence réalisée par Franken et al [49].

Peu après l'invention du laser par Maiman en 1960 [50], la SHG est le premier procédé non-linéaire à avoir été démontré en 1961 par Franken et al. [49] en irradiant un cristal de quartz avec un laser rubis (Figure 1.19).

Dans ce procédé, deux photons interagissent avec un matériau non-linéaire afin de se combiner et de former un nouveau photon possédant une énergie deux fois plus importante que les photons incidents (Figure 1.20), une fréquence doublée et une longueur d'onde divisée par deux selon l'expression :

$$\omega_3 = \omega_1 + \omega_2 \text{ avec } \omega_1 = \omega_2 \quad (1.8)$$

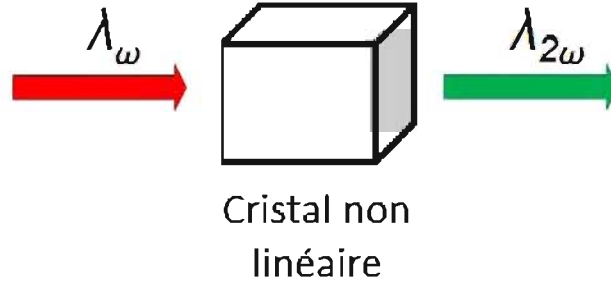


FIGURE 1.20 – Schéma d'une interaction de type SHG.

La SHG est un cas particulier du procédé plus général d'interaction à trois ondes, le SFG (Figure 1.21).

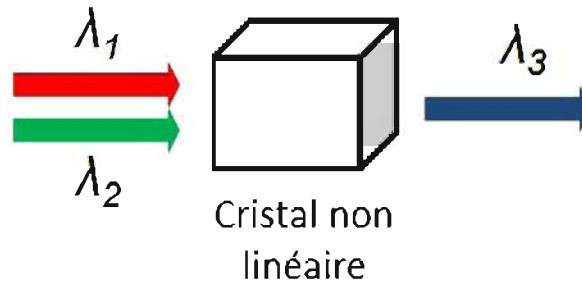


FIGURE 1.21 – Schéma d'une interaction de type SFG.

Ce procédé permet de générer un photon de fréquence ω_3 en additionnant la fréquence des ondes ω_1 et ω_2 incidentes selon l'expression :

$$\omega_3 = \omega_1 + \omega_2 \quad (1.9)$$

Par ailleurs, le procédé DFG permet de générer un photon de fréquence ω_1 en effectuant la soustraction des fréquences des ondes ω_3 et ω_2 selon la réaction :

$$\omega_1 = \omega_3 - \omega_2 \quad (1.10)$$

Dans le cas de l'OPG, deux photons de faible fréquence ω_s et ω_c sont créés à partir d'un photon de haute fréquence ω_p . Ceci permet, à partir d'une pompe émettant à une pulsation ω_p , de générer les ondes ω_s et ω_c respectivement appelées signal et complémentaire ("idler") (Figure 1.22) :

$$\omega_p = \omega_s + \omega_c \quad (1.11)$$

Les rayons en sortie d'OPG sont généralement de faible intensité car le rayonnement généré démarre du bruit quantique. Ce problème est résolu par l'utilisation de l'OPA comme deuxième étape après l'OPG. Dans un OPA, les ondes d'entrée vont être la pompe ω_p et le signal ω_s . L'OPA va permettre d'amplifier l'onde signal ω_s en dépeuplant la pompe ω_p , tout en créant une nouvelle onde ω_c d'après la relation 1.11. Toutefois, cela nécessite de disposer des deux ondes en entrée.

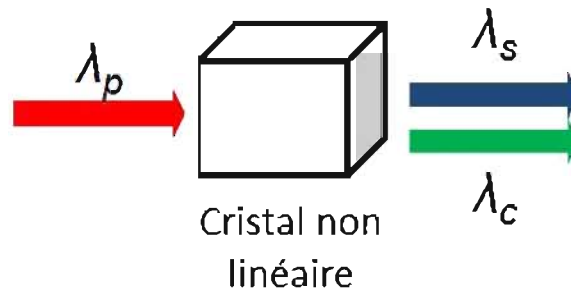


FIGURE 1.22 – Schéma d'une interaction de type OPG.

1.2.2.3 Cas de l'OPO

Comme nous l'avons vu, dans le cas de l'OPG le gain est faible, tandis que dans le cas de l'OPA il faut déjà disposer de ou être capable de produire en entrée 2 des 3 ondes mises en jeu. Pour surpasser ce problème, il est possible de placer le cristal non-linéaire entre deux miroirs, ce qui permet d'obtenir une oscillation lorsque le gain excède les pertes. Ce type de système est appelé oscillateur paramétrique optique (OPO) et permet de générer et d'amplifier les ondes signal et complémentaire au-dessus du seuil d'oscillation [48]. Il est possible d'accorder les fréquences signal et complémentaire en modifiant les conditions d'accord de phase de manière à maximiser le gain et à amplifier sélectivement une des ondes. Ces conditions d'accord de phase peuvent être modifiées principalement en faisant varier l'angle d'accord de phase ou la température du cristal ce qui permet de faire varier la longueur d'onde en sortie de l'OPO. La largeur spectrale du rayonnement en sortie est principalement déterminée (mais pas seulement) par la largeur spectrale du gain dans le cristal, elle-même dépendant des conditions d'accord de phase.

Le premier OPO a été mis au point en 1965 par Giordmaine et al. aux laboratoires Bell Telephone qui ont utilisé un cristal de LiNbO_3 pour convertir un signal (impulsions courtes (ns) et forte intensité) émis par un laser de type Nd:CaWO_4 [51]. Les principaux OPO sont aujourd'hui rassemblés en deux catégories [48] :

- les oscillateurs simplement résonnants, "Singly Resonant Oscillator" (SRO) ;
- les oscillateurs doublement résonnants, "Doubly Resonant Oscillator" (DRO).

Ces deux systèmes peuvent fonctionner en régime continu ou impulsionnel. Les caractéristiques importantes d'un OPO vont être entre autres :

1. le seuil d'oscillation ;
2. l'efficacité de conversion ;
3. la puissance en sortie ;
4. la stabilité (en puissance, en fréquence) ;
5. l'accordabilité ;
6. la largeur spectrale ;
7. la qualité du faisceau.

1.2.2.3.1 DRO

Dans le cas d'un oscillateur doublement résonnant, le cristal non-linéaire est situé entre

deux miroirs faiblement réfléchissants à la fréquence de pompe (proche de 0) et fortement réfléchissants aux fréquences signal et complémentaire. Les ondes signal et complémentaire sont donc résonnantes dans la cavité d'où le nom de DRO (Figure 1.23). L'avantage principal de cette configuration est son très faible seuil d'oscillation. Son inconvénient principal est la nécessité de maintenir simultanément les deux résonances, ce qui requiert soit une stabilisation interférométrique de la longueur de cavité, soit l'emploi de deux cavités imbriquées de longueurs différentes [52, 53].

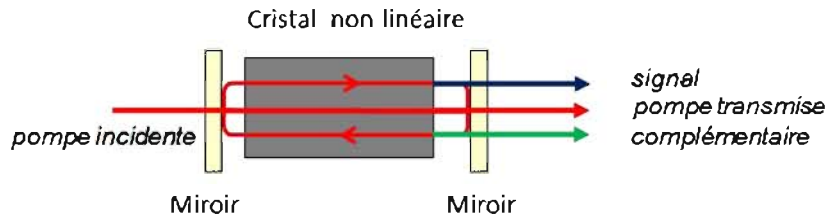


FIGURE 1.23 – Schéma du dispositif d'un oscillateur doublement résonnant (DRO).

1.2.2.3.2 SRO

Dans le cas d'un oscillateur simplement résonnant, le cristal non-linéaire est entouré de miroirs fortement réfléchissants à une seule fréquence, la fréquence signal (Figure 1.24). Ainsi, seule une des ondes est résonante. Par rapport au DRO, l'emploi de ces OPO est beaucoup plus simple, et les fluctuations de fréquence de la pompe sont transposées à l'onde complémentaire, épargnant ainsi le signal. En revanche, le seuil d'un SRO est beaucoup plus élevé que celui d'un DRO.

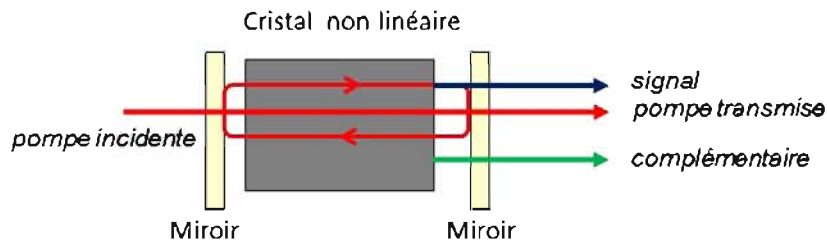


FIGURE 1.24 – Schéma du dispositif d'un oscillateur simplement résonnant (SRO).

1.2.2.4 L'accord de phase

L'interaction de type OPO décrite précédemment dans l'équation 1.11 implique que pour chaque paire de photons générés aux fréquences ω_s et ω_c , un photon à la fréquence ω_p doit être annihilé afin de satisfaire la condition de conservation de l'énergie.

De la même façon, cette interaction implique que la conservation de la quantité de mouvement ($\vec{p} = \hbar\vec{k}$) soit satisfaite. La quantité de mouvement étant déterminée par le vecteur d'onde \vec{k} , cette loi de conservation équivaut à dire que les ondes doivent interférer de manière constructive, ce qui s'écrit :

$$\vec{k}_p = \vec{k}_s + \vec{k}_c \quad (1.12)$$

Afin de satisfaire cette relation, dite d'accord de phase, il est possible de réaliser deux types d'interactions : colinéaire ou non colinéaire (Figure 1.25).

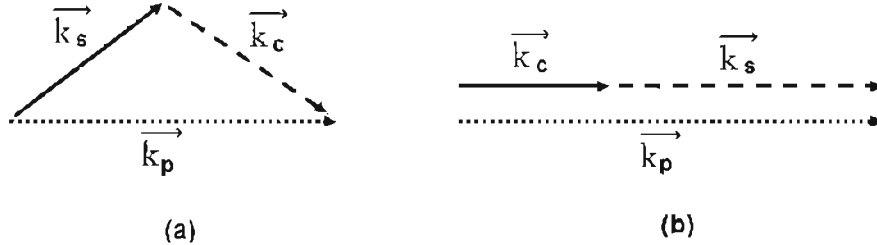


FIGURE 1.25 – Accords de phase non colinéaire (a) et colinéaire (b).

Dans le cas de l'accord de phase non colinéaire (Figure 1.25(a)), la relation d'accord de phase est satisfaite en ajustant les angles entre les trois vecteurs d'onde. Ceci a pour principal désavantage de ne permettre une interaction entre les ondes que sur une très courte distance ce qui réduit fortement l'efficacité du processus de conversion. De ce fait, l'accord de phase colinéaire (Figure 1.25(b)) est en général préféré car il permet aux ondes d'interagir sur une plus grande distance.

De par la dispersion, la vitesse des ondes se propageant dans un cristal dépend de leur longueur d'onde ($k=k(\omega)$). Les ondes incidentes et générées restent en phase sur une courte distance (10-100 μm dans l'infrarouge), mais finissent par interférer de façon destructive ce qui réduit fortement la puissance des ondes générées. Pour que l'interaction entre les ondes soit efficace, celles-ci doivent satisfaire la relation d'accord de phase.

Si l'on considère maintenant un accord de phase colinéaire, on peut introduire les indices de réfraction dans la relation d'accord de phase (Equation 1.12) sachant que $k = \frac{n\omega}{c_0}$ avec (c_0 célérité de la lumière dans le vide) :

$$n_p \cdot \omega_p = n_s \cdot \omega_s + n_c \cdot \omega_c \quad (1.13)$$

avec n_p , n_s et n_c les indices de réfraction qui dépendent de la direction de propagation, de la polarisation et de la fréquence des ondes pompe, signal et complémentaire.

Pour satisfaire cette condition, les indices n_p , n_s et n_c doivent être différents ce qui est impossible à obtenir dans un cristal isotrope où l'indice de réfraction ne dépend ni de la direction de propagation des ondes qui le traversent, ni de la polarisation.

Au contraire, la dispersion peut être équilibrée en utilisant des cristaux anisotropes biréfringents dont les indices de réfraction dépendent de la polarisation. C'est ce qu'on appelle l'accord de phase par biréfringence, "Birefringence Phase Matching" (BPM,) qui permet de satisfaire la relation précédente en utilisant des ondes polarisées différemment et un cristal orienté suivant l'angle d'accord de phase.

Lorsque les ondes respectent l'accord de phase, l'interaction entre les ondes est constructive et la puissance des ondes générées va être déterminée par la non-linéarité effective du matériau notée d_{eff} . Mathématiquement, d_{eff} s'obtient en effectuant la projection de la polarisation non-linéaire P (Équation 1.7) sur une des polarisations (de propagation)

propres du cristal. Cette non-linéarité est une combinaison linéaire des composants des tenseurs non-linéaires :

$$d_{eff} \sim d_{ij} = \frac{\chi_{ij}^{(2)}}{2} \quad (1.14)$$

Ce coefficient dépend des conditions d'accord de phase, des polarisations correspondantes et de la direction de propagation caractérisée par les angles polaire et azimutal θ et φ . Cela met en évidence l'importance de la réalisation de cristaux non-linéaires présentant à la fois un ou plusieurs coefficients d_{ij} élevés, mais aussi une anisotropie permettant l'accord de phase dans une direction (θ, φ) , aboutissant à un d_{eff} élevé.

Lorsqu'un ajustement angulaire du cristal ou de la pompe est utilisé pour trouver l'accord de phase, on parle d'accord de phase critique, "Critical Phase Matching" (CPM). En revanche, lorsque les directions de polarisation sont le long des axes diélectriques (dans un cristal biaxe) ou perpendiculaires (dans un cristal uniaxe), on parle d'accord de phase non critique, "Non Critical Phase Matching" (NCPM) [54,55]. On distingue au moins deux types d'accord de phase (Figure 1.26) :

- L'accord de phase de **type I**, où le signal et le complémentaire sont polarisés de la même manière et ont une polarisation croisée par rapport à la pompe ;
- L'accord de phase de **type II** où le signal et le complémentaire ont leurs polarisations croisées.

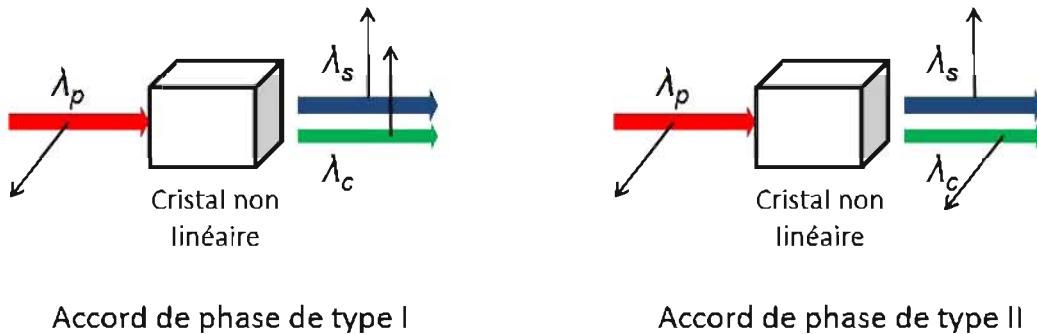


FIGURE 1.26 – (gauche) Accord de phase de type I où signal et complémentaire sont polarisés de la même façon ; (droite) Accord de phase de type II où signal et complémentaire ont leur polarisation croisée.

Lorsqu'il y a accord de phase parfait, la puissance de la pompe va être transférée le long du cristal de façon durable au signal et au complémentaire.

La puissance générée varie en général avec le carré de la longueur du cristal non-linéaire, la taille du cristal a donc une incidence directe sur la puissance des ondes générées. Ceci met en évidence l'importance de la mise au point de méthodes permettant d'obtenir des cristaux de taille suffisante pour les puissances et applications visées.

En revanche, en l'absence d'accord de phase, l'énergie transférée de la pompe vers les ondes générées est rendue à la pompe de manière périodique avec une période $2 L_c$ où L_c est la longueur de cohérence définie par :

$$L_c = \frac{\pi}{|\Delta K|} \quad (1.15)$$

avec ΔK le désaccord de phase défini par :

$$\Delta K = k_p - k_s - k_i \text{ (dans le cas colinéaire)} \quad (1.16)$$

Ceci crée des franges d'interférences constructives et destructives de demi période L_c qui dépendent des longueurs d'ondes mises en jeu et du cristal utilisé (Figure 1.27).

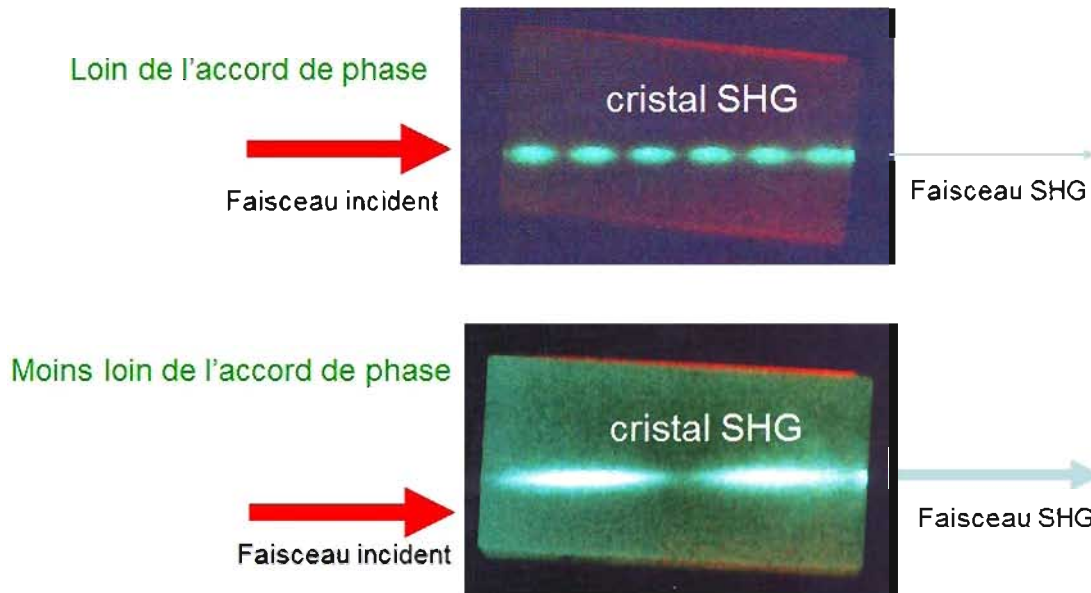


FIGURE 1.27 – Illustration pratique de l'effet du désaccord de phase. On remarque que le faisceau SHG est d'autant plus intense que l'on se rapproche de l'accord de phase [56].

Par ailleurs, l'efficacité de conversion dépend aussi de l'absorption résiduelle du matériau aux longueurs d'ondes d'entrée et de sortie du cristal. Cette grandeur est reliée au coefficient d'absorption, noté α , qui caractérise la capacité d'un matériau à être traversé par un rayon lumineux. Meilleure sera la qualité du cristal, plus faible sera α et meilleure sera l'efficacité de conversion non-linéaire. On peut exprimer cette grandeur d'après la loi de Beer-Lambert :

$$I = I_0 e^{-\alpha x} \quad (1.17)$$

avec

- I l'intensité du rayonnement transmis ;
- I_0 l'intensité du rayonnement incident ;
- x l'épaisseur du matériau traversée.

Dans un système optique de type OPO, le coefficient d'absorption du cristal non-linéaire doit être suffisamment faible ($\leq 0,1 \text{ cm}^{-1}$) en particulier aux ondes résonantes.

(i) Du côté des courtes longueurs d'onde, la bande interdite (appelée aussi gap) du matériau est le premier paramètre à prendre en considération. La longueur d'onde de pompe doit bien sûr être inférieure à celle du gap, $\lambda_p < \lambda_{gap}$ pour éviter toute absorption directe. Dans le cas d'impulsions brèves (ns, ps, fs), la longueur d'onde de la pompe utilisée doit aussi être inférieure à la moitié de la valeur de la bande interdite du matériau considéré afin d'éviter le phénomène d'absorption à deux photons, "Two-Photon Absorption" (TPA), en particulier dans les matériaux à gap direct. Ce phénomène non-linéaire du 3^{ème}

ordre entraîne, en effet, l'absorption simultanée de deux photons de fréquences identiques ce qui est néfaste au mélange d'onde de type OPO. (ii) Du côté des grandes longueurs d'onde, la transparence du matériau est souvent limitée par la présence d'interactions de type multiphonons qui vont dépendre des éléments et donc du type de liaisons chimiques présentes dans le cristal (voir partie 1.4). **Cela met en évidence la nécessité de réaliser des matériaux à transparence étendue, compatible avec les applications visées.**

1.2.2.5 La tolérance angulaire, spectrale et thermique

Lorsque l'onde se propage avec un angle par rapport à la direction d'accord de phase, l'efficacité de conversion diminue fortement. On peut définir $\Delta\theta$ comme étant l'angle de tolérance qui va dépendre du type d'accord de phase. Il est généralement plus important dans le cas d'un accord de phase non critique (NCPM). Un angle de tolérance élevé a plusieurs avantages : (i) il permet une focalisation plus forte du faisceau, permettant d'obtenir un rendement de conversion plus important. (ii) il autorise une marge d'erreur plus importante lors de l'orientation du cristal.

Par ailleurs, d'autres facteurs de tolérance tels que la tolérance thermique et spectrale permettent de définir les écarts en température et en fréquence (des ondes qui interagissent) ayant une influence sur l'accord de phase. Des tolérances thermique et spectrale élevées rendent le cristal moins sensible aux variations de température (qui peuvent provenir d'échauffements par absorption laser) ou de fréquence (du rayonnement incident) ce qui permet d'assurer une stabilité du processus de conversion.

1.2.2.6 Le Walk-off

Un autre paramètre à prendre en considération est le "walk off". En effet, du fait de la biréfringence des cristaux non-linéaires, les ondes polarisées différemment vont se propager suivant des directions différentes dans le cristal. Plus précisément, les vecteurs de Poynting, qui indiquent la direction de propagation de l'énergie, ne sont plus confondus avec les vecteurs d'onde. Dans un cristal uniaxe, les ondes ordinaires et extraordinaires rencontrent des indices de réfraction différents et subissent un décalage d'un angle ρ qui est appelé angle de walk-off (ou de double réfraction) (Figure 1.28). Seule l'onde extraordinaire subit l'effet de walk-off. On peut calculer l'angle de walk-off à partir de l'équation [57] :

$$\rho = -\frac{1}{n_e} \frac{\partial n_e}{\partial \theta} \quad (1.18)$$

le signe moins indiquant que le walk-off a lieu dans la direction où l'indice de réfraction augmente.

Le walk-off induit un décalage entre les faisceaux qui diminue l'efficacité de conversion car le recouvrement et la longueur d'interaction entre les faisceaux sont plus faibles. Ainsi, il est nécessaire de connaître l'amplitude du walk-off afin d'adapter les cristaux utilisés en fonction des phénomènes de conversion de fréquences visés.

En général, l'angle de walk-off varie de quelques milliradians à quelques dizaines de milliradians mais peut avoir des valeurs encore plus faibles lorsque les directions de propagations sont proches de l'un des axes de l'ellipsoïde des indices [57].

D'autre part, il est possible de s'affranchir du walk-off en réalisant un accord de phase non critique, c'est à dire lorsque la propagation des ondes s'effectue suivant l'un des axes principaux X, Y ou Z [59–62]. Pour cela, les cristaux doivent cependant posséder des

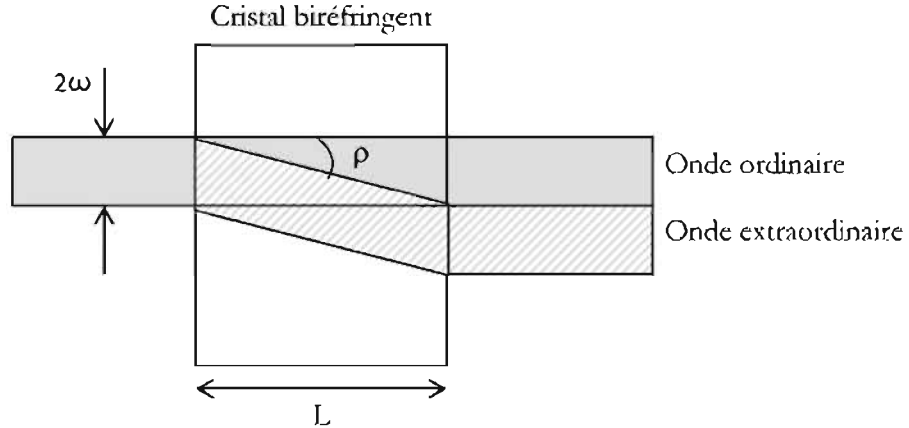


FIGURE 1.28 – Schéma expliquant le principe du "walk-off" avec ρ étant l'angle de "walk-off" et 2ω le diamètre du faisceau incident [58].

courbes d'accord de phase compatibles avec les longueurs d'ondes d'intérêt (ce qui n'est pas toujours possible).

1.2.2.7 Le décalage de vitesse de groupe ou "walk-off" temporel

Un autre paramètre important pour des impulsions courtes (ps, fs) est le décalage de vitesse de groupe qui peut aussi être appelé "walk-off" temporel.

La vitesse de groupe est définie comme étant l'inverse de la dérivée du vecteur d'onde par rapport à la fréquence angulaire :

$$\nu_g = \frac{\partial k^{-1}}{\partial \omega} = \frac{c}{n_g(\omega)} \quad (1.19)$$

avec $n_g(\omega)$ l'indice de groupe.

C'est la vitesse avec laquelle l'enveloppe d'une impulsion optique se propage dans un milieu. De par la dispersion, lorsque des impulsions se propagent avec une polarisation ou une vitesse différente dans un milieu, leur vitesse de groupe est en général différente.

Ce phénomène peut limiter la longueur d'interaction au sein du cristal non-linéaire et donc nuire à l'efficacité de conversion si il est comparable à la durée des impulsions. Le "walk-off" temporel Δt_L dans un cristal de longueur L est défini comme :

$$\Delta t_L = \frac{L}{\nu_{g1}} - \frac{L}{\nu_{g2}} \quad (1.20)$$

avec ν_{g2} et ν_{g1} les vitesses de groupe des impulsions 1 et 2 considérées.

En général, si l'on considère des longueurs d'ondes ayant des différences de centaines de nanomètres, le décalage de vitesse de groupe varie de quelques dizaines à quelques centaines de femtosecondes par millimètre. Ainsi, le walk-off temporel peut être important et atteindre quelques picosecondes si l'on considère une longueur de propagation de quelques centimètres. C'est l'une des raisons pour laquelle les sources paramétriques fonctionnant

en régime femtosecondes utilisent généralement des cristaux ayant des faibles longueurs (quelques millimètres) [57, 63].

Par ailleurs, le "walk off" est intimement lié à la biréfringence du matériau et à la direction d'accord de phase. Il est important d'en tenir compte lors de la conception d'une source optique. Cependant, il n'est pas possible d'intervenir sur ce paramètre lors de l'élaboration d'un cristal. La suppression du walk-off n'est donc pas un objectif lors de l'élaboration d'un nouveau cristal.

1.2.2.8 Le Quasi accord de phase

Lorsqu'il n'est pas possible de trouver un accord de phase par biréfringence (BPM), il est possible de réaliser un **quasi accord de phase** ou "quasi phase matching" (QPM). Ceci consiste à remettre à zéro périodiquement le désaccord de phase pour limiter les interactions destructives. Pour cela, la non-linéarité du cristal doit être structurée en segments ayant chacun pour dimension une longueur de cohérence (L_c). Un segment sur deux, c'est à dire toutes les longueurs de cohérence, est pivoté de 180° de façon à inverser le signe de la non-linéarité du matériau (du fait de la noncentrosymétrie du cristal) (Figure 1.29). Une phase π est ainsi ajoutée au désaccord de phase ce qui renverse le transfert d'énergie entre les ondes et permet à la puissance des ondes générées de croître à chaque longueur de cohérence. L'inversion périodique des domaines dans un réseau de période Λ permet ainsi de compenser le désaccord de phase ($\Delta k \neq 0$) par un vecteur de réseau G de telle manière que [64] :

$$\Delta k_{QPM} = k_p - k_s - k_c \pm G = 0 \text{ avec } G = \frac{m\pi}{L_c} \quad (1.21)$$

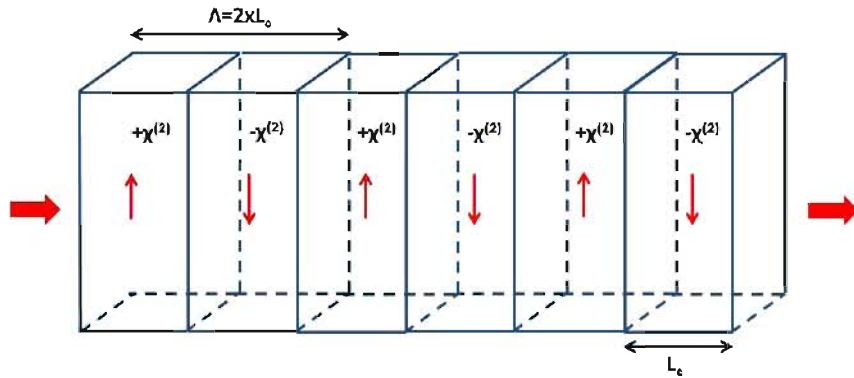


FIGURE 1.29 – Schéma de principe d'un cristal présentant une inversion de périodes toutes les longueurs de cohérence L_c .

L'efficacité du procédé QPM est maximale au 1^{er} ordre ($m = 2$) quand la période de matériau structuré est de deux fois la longueur de cohérence. Pour des harmoniques du vecteur G , lorsque m augmente, l'efficacité diminue par m^2 .

Pour une direction de propagation similaire, le QPM peut sembler moins efficace que l'accord de phase par birefringence (BPM) car le coefficient non-linéaire effectif du QPM, noté d_Q , suit la relation :

$$d_Q = \frac{2}{m^2\pi} d_{eff} \quad (1.22)$$

Néanmoins, le quasi accord de phase possède plusieurs avantages par rapport à l'accord de phase par biréfringence :

1. le choix approprié de Λ permet de réaliser presque n'importe quel mélange à 3 ondes sans que l'accord de phase ne dépende de la dispersion du matériau comme dans le cas du BPM ;
2. la direction de propagation peut être choisie de façon à utiliser le coefficient du tenseur non-linéaire le plus élevé ;
3. les 3 ondes qui interagissent se propagent de façon colinéaire et sans "walk-off" ;
4. les acceptances angulaire et spectrale sont importantes du fait de la configuration NCPM.

1.3 La couverture du moyen infrarouge par les sources laser

Les applications citées dans la partie 1.1 nécessitent l'utilisation de sources émettant dans le domaine du moyen infrarouge, accordables et permettant de générer des signaux de forte puissance. Néanmoins, les sources laser solides classiques, "Solid State Lasers" (SSL), ne permettent pas de satisfaire ces exigences (Figure 1.30).

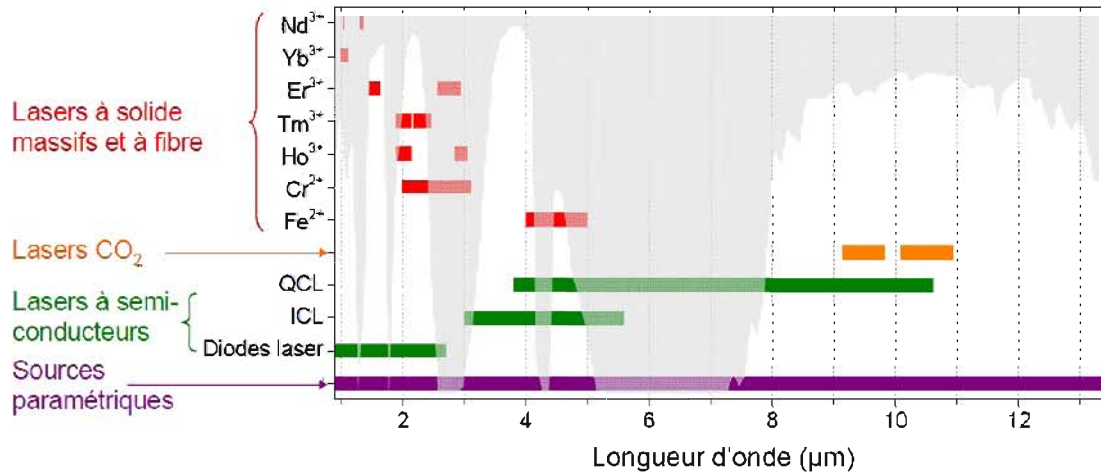


FIGURE 1.30 – Couverture spectrale du moyen infrarouge par les sources laser.

En effet, les SSL dopés Cr²⁺, Ho³⁺ ou Er³⁺ par exemple, ne permettent pas d'émettre des signaux au delà de 3 μm. Les longueurs d'ondes les plus grandes sont atteintes grâce aux transitions de l'ion Fe²⁺ mais ne dépassent néanmoins pas la limite de 5 μm [18]. Néanmoins, il faut souligner que d'importants progrès ont été réalisés récemment concernant le développement de lasers émettant dans le moyen infrarouge en utilisant des métaux de transition [65].

Les deux principales technologies compatibles avec les applications visées (partie 1.1) sont les lasers à cascade quantique et les sources paramétriques.

1.3.1 Les lasers à cascade quantique (LCQ)

Les lasers à cascade quantique (LCQ) sont des lasers à semi-conducteurs dont l'émission est obtenue par transition entre deux sous-bandes de la bande de conduction (Figure 1.31). Cette technologie a été démontrée pour la première fois en 1994 aux laboratoires Bell par l'équipe de J. Faist et al. [66]. Ceux-ci diffèrent des diodes laser bipolaires dont l'émission inter-bandes est fonction du gap du semi-conducteur et provient de la recombinaison d'une paire électron-trou (Figure 1.31). Comme tous les lasers, les LCQ comportent trois éléments qui permettent d'obtenir une émission stimulée et donc une amplification de la lumière qui permet d'obtenir un gain laser [67] :

1. Un **milieu excitable** dont les propriétés permettent d'amplifier la lumière par émission spontanée et d'obtenir une inversion de population où les niveaux énergiques les plus élevés sont plus peuplés que les niveaux les plus faibles ;

2. Une **énergie de pompe** qui permet d'amplifier la lumière et de maintenir l'inversion de population. L'énergie est généralement fournie sous forme de courant électrique ou d'un pompage laser. Dans le cas du LQC, comme dans la plupart des lasers à semi-conducteur, il s'agit d'un courant électrique;
3. Une **cavité optique** qui permet d'amplifier le signal. Elle est, en général, constituée d'une paire de miroirs à chaque extrémité du milieu excitable qui permet à la lumière de réfléchir et de s'amplifier en traversant le milieu amplificateur. L'utilisation d'un miroir partiellement transparent permet d'extraire le faisceau laser.

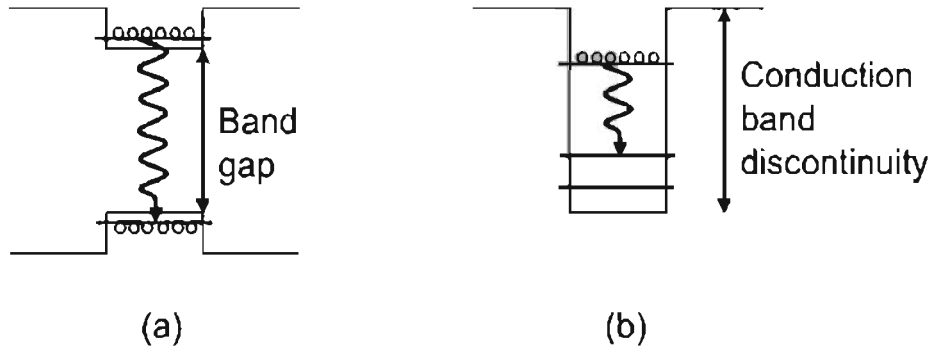


FIGURE 1.31 – Schémas simplifiés d'un diagramme de bandes illustrant les différents types de transitions dans un semi-conducteur (a) Une transition interbande avec la recombinaison d'une paire électron-trou à travers le gap. (b) Une transition inter sous-bandes entre deux états électroniques dans la bande de valence [68].

Les LCQ sont composés d'un semi-conducteur dont la structure, un puits quantique, crée un confinement quantique qui permet le passage d'un électron de haute énergie d'une sous bande supérieure vers une sous bande inférieure de la bande de conduction. En se relaxant, l'électron émet un photon dont l'énergie dépend de la différence d'énergie séparant les deux sous bandes. Le semi-conducteur est constitué d'une multitude de puits quantiques qui permettent à l'électron, une fois relaxé sur la sous bande inférieure, de traverser l'interstice par effet tunnel. L'électron se retrouve alors dans la sous bande supérieure d'où il peut à nouveau se relaxer. C'est l'un des principaux avantages de cette technologie qui permet de générer, à partir d'un seul électron, autant de photons qu'il y a de niveaux (en moyenne 30 et au maximum 75) [17]. Le passage par effet tunnel d'un puits quantique à un autre est à l'origine de l'appellation "cascade" du laser. L'inversion de population dans les LQC est obtenue par structuration de ces systèmes, composés d'une série périodique très mince (nanométrique) de couches de différents matériaux semi-conducteurs. La différence d'énergie entre les sous-bandes peut être ajustée en modifiant l'épaisseur des couches minces de semi-conducteur ce qui permet de sélectionner la longueur d'onde émise en ajustant cette épaisseur (Figure 1.32).

Il est ainsi possible de fabriquer des structures quantiques à partir de semi-conducteurs tels que GaAs ou InP dont les techniques d'élaboration sont aujourd'hui largement maîtrisées. Le facteur principal limitant la longueur d'onde la plus courte est la hauteur du décalage de la bande de conduction entre les matériaux composant l'hétérostructure. Dans des systèmes basés sur les technologies GaAs et InP, ces valeurs sont respectivement de $8 \mu\text{m}$ et $3,4 \mu\text{m}$. En contrôlant la profondeur des puits quantiques, les émissions les plus

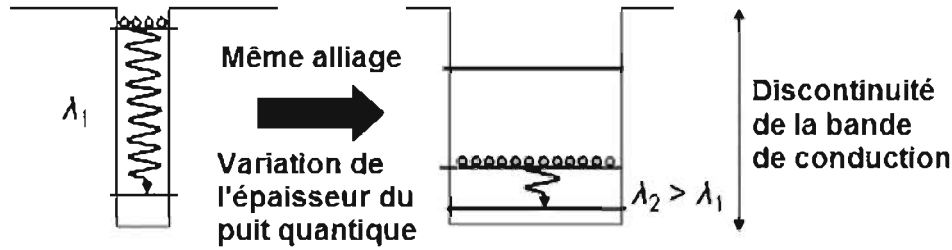


FIGURE 1.32 – Schémas démontrant la dépendance de la transition interbande vis à vis de la largeur du puits quantique plutôt que de la composition des matériaux constituant l'hétérostructure. Le photon de plus haute énergie est limité par la discontinuité de la bande de conduction alors que la limite de plus basse énergie est fixée par l'élargissement des niveaux quantifiés [68].

courtes ont pu être générées à $2,75 \mu\text{m}$ [69] en utilisant des hétérostructures basées sur des technologies InAs/AlSb. D'autre part, il n'y a pas de limite du côté des grandes longueurs d'onde excepté l'élargissement des niveaux quantiques. De ce fait, des LCQ émettant dans le domaine THz jusqu'à $161 \mu\text{m}$ ont pu être conçus [70]. Des systèmes opérant à température ambiante ont permis de générer des signaux allant jusqu'à $16 \mu\text{m}$ [71]. Au delà, les systèmes requièrent un refroidissement cryogénique.

En effet, l'une des principales limites à l'utilisation des LCQ est la grande quantité de chaleur qui doit être dissipée afin de générer des émissions continues à température ambiante. En effet, dans ce type de système, l'efficacité de conversion de l'énergie électrique en puissance optique est généralement de l'ordre de quelques pourcents et au maximum d'une dizaine de pourcents d'après des simulations [72]. Ainsi, la quasi totalité de l'énergie électrique injectée dans le système est convertie en chaleur. Un système opérant à 7-10 V avec une limite de courant de 1 A doit dissiper de l'ordre de 10 W afin d'éviter l'échauffement du système. L'échauffement a pour conséquence de diminuer l'efficacité du LCQ qui peut entraîner le blocage de l'émission. L'énergie à dissiper est donc très importante si l'on considère les faibles surfaces d'échange de la région active ($5 \mu\text{m} \times 20 \mu\text{m} \times 2 \text{mm}$) [73]. Ainsi, des systèmes de refroidissement ou bien de modulation du courant de pompe doivent être utilisés afin d'améliorer la puissance moyenne des LCQ. Le rapport cyclique d'un LCQ émettant à $8,9 \mu\text{m}$ en fonction de la puissance moyenne est visible sur la Figure 1.33. Le rapport cyclique est le pourcentage d'une période (temps nécessaire pour un signal d'effectuer un cycle complet on et off) pendant lequel un signal est actif.

La puissance maximale d'environ 170 mW peut être atteinte pour un rapport cyclique de 42%, c'est à dire lorsque le signal est actif 42% et inactif 58% du temps (Figure 1.33).

Récemment, des puissances de l'ordre de 5 W ont été obtenues en utilisant des LCQ à base d'InP émettant en régime continu à $8 \mu\text{m}$, à température ambiante [74]. L'accordabilité des systèmes LCQ n'a cessé d'augmenter depuis 1995 afin de s'adapter aux applications nécessitant cette propriété. Des systèmes ayant une accordabilité de moins de 200cm^{-1} étaient disponibles en 2005 [75–78]. En 2010 cette accordabilité était d'environ 500cm^{-1} [79, 80]. Actuellement il existe des systèmes ayant une accordabilité allant jusqu'à 1100cm^{-1} [81]. Du fait de leurs performances, ces systèmes sont les concurrents directs des OPO pour les applications visées (partie 1.1).

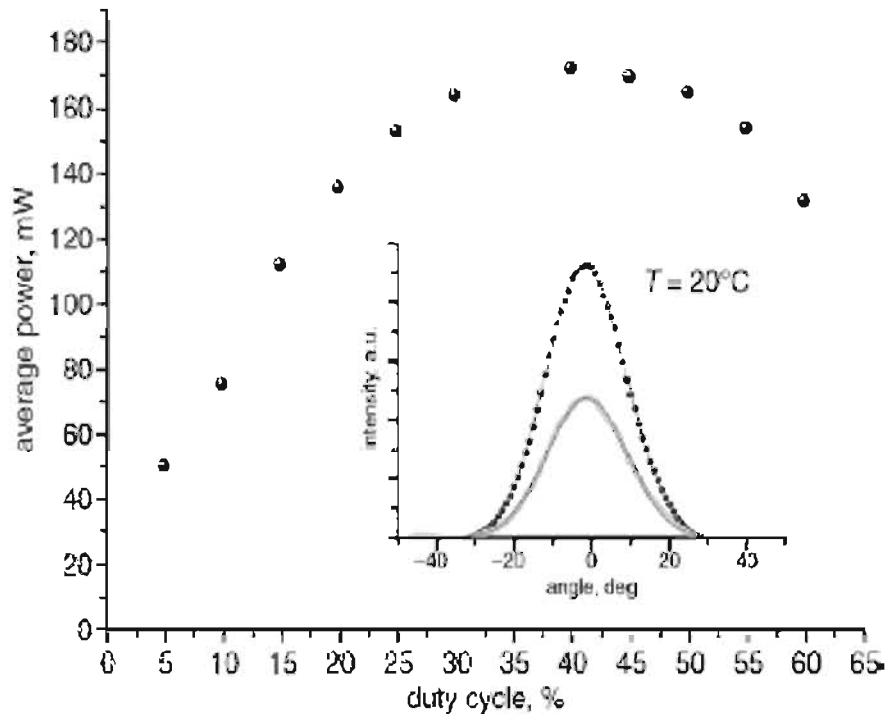


FIGURE 1.33 – Puissance moyenne d'un LCQ émettant à $8,9 \mu\text{m}$ à température ambiante en fonction du rapport cyclique [68]

1.3.2 Les sources paramétriques

Les sources paramétriques optiques et particulièrement les OPO s'avèrent être l'une des technologies de choix pour les applications de contre-mesure et de détection de gaz (voir la partie 1.1) du fait de leur caractère impulsionnel à forte énergie et de leur grande accordabilité spectrale. Nous avons vu que les OPO utilisaient un cristal non-linéaire pour convertir une fréquence pompe ω_p issue d'un laser de type Nd:YAG ($1,06 \mu\text{m}$) ou Tm,Ho:YLF ($2,05 \mu\text{m}$) par exemple, en deux signaux ω_s et ω_c de fréquences accordables.

Les sources paramétriques présentent de nombreux avantages en fonction de leur architecture et du cristal non-linéaire utilisé [17] :

- elles sont accordables dans l'ensemble du moyen infrarouge (ce qui est difficilement faisable avec la technologie laser) ;
- elles permettent d'émettre des signaux de plusieurs Watts de façon continue ou pulsée à fort taux de répétitions ;
- elles permettent d'émettre des impulsions de plusieurs centaines de mJ à de faibles taux de répétitions avec des puissance crêtes élevées ;
- elles permettent notamment de concevoir des systèmes compacts et robustes, grâce aux progrès faits ces dix dernières années.

1.3.2.1 Génération d'impulsions dans le domaine 2-4,5 μm

Pour la génération d'impulsions dans le domaine situé de 2 à $4,5 \mu\text{m}$, les matériaux ferroélectriques inversés périodiquement tels que le niobiate de lithium (LiNbO_3), le titanyle arsenate de potassium (KTiOAsO_4), le tantalate de lithium (LiTaO_3) et le titanyle

phosphate de potassium (KTiOPO_4) sont les plus utilisés du fait de leur maturité technologique et de leur compatibilité avec les lasers commerciaux émettant à $1 \mu\text{m}$ [17].

Ces matériaux ont permis de concevoir des OPO compacts et très efficaces, avec une bonne qualité de faisceau. Un exemple de réalisation est visible sur la Figure 1.34 qui représente un OPO compact, et permettant d'émettre un faisceau de plusieurs Watts de puissance moyenne, à $2,5 \mu\text{m}$, en régime nanoseconde et avec un taux de répétitions élevé (10 kHz). Ce système intègre un cristal de LiNbO_3 retourné périodiquement ("Periodically Polled LiNbO_3 " (PPLN)).

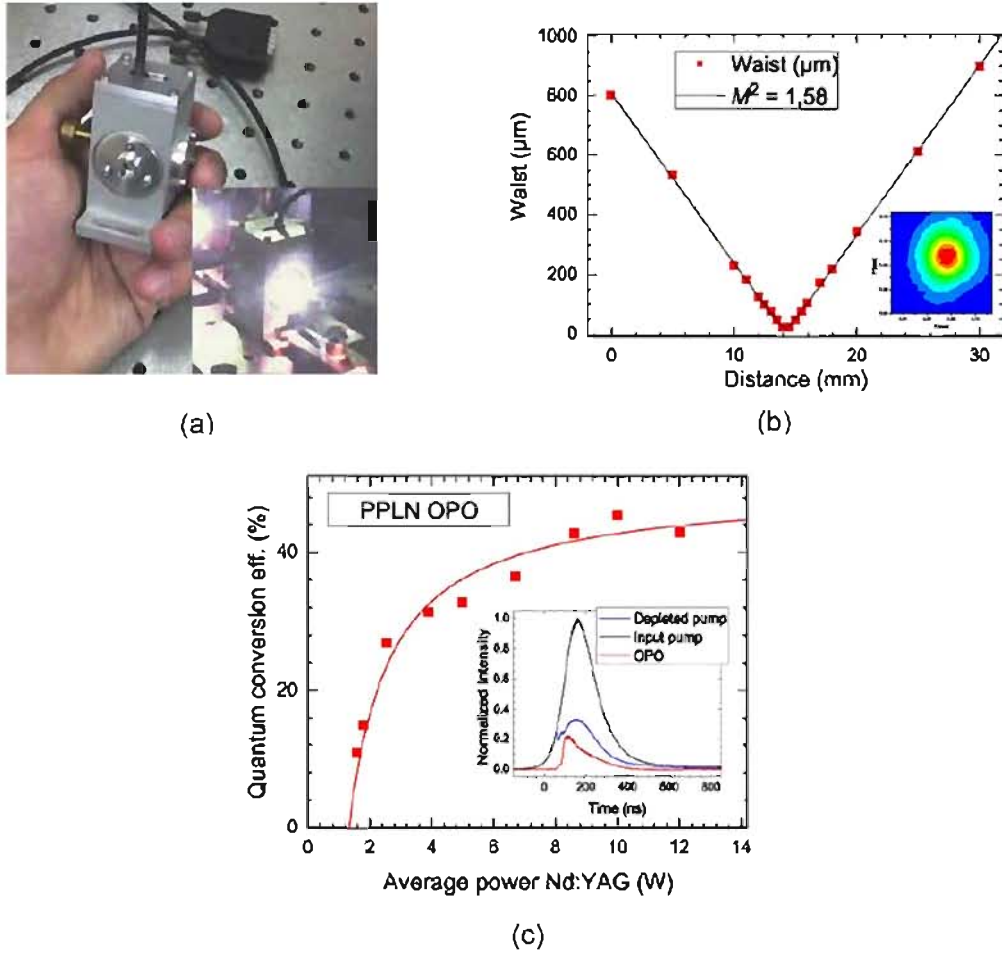


FIGURE 1.34 – (a) Photographies d'un système OPO compact PPLN émettant à $2,5 \mu\text{m}$ et de ce système en cours d'utilisation (encart); (b) qualité du faisceau émis; (c) Efficacité de conversion en fonction de l'énergie de pompe et profil temporel de la pompe incidente, de la pompe dépeuplée et du signal complémentaire émis [17].

Ce type de matériaux a aussi permis de mettre au point des OPO à cavités imbriquées appelés "Nested Cavity OPO" (NesCOPO) qui permettent de générer des pics accordables de $3,8$ à $4,5 \mu\text{m}$ de forte intensité ($>100 \text{ W}$). Des travaux sont en cours pour proposer ce concept dans la gamme $8-10 \mu\text{m}$ avec d'autres matériaux [82]. Ce type de dispositif (Figure 1.35) est particulièrement adapté à la conception de systèmes embarqués pour la détection de gaz à distance [83].

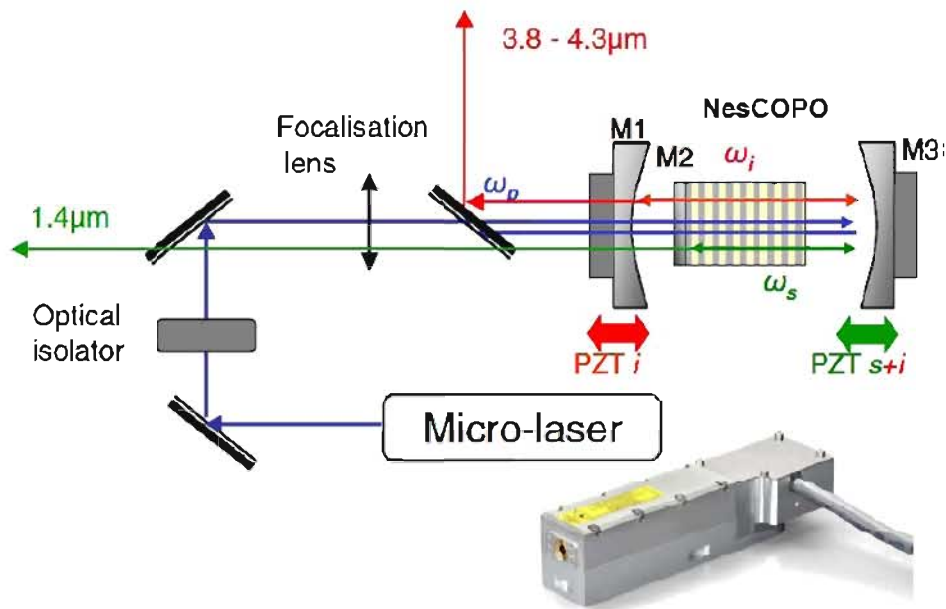


FIGURE 1.35 – Schéma d'un système de type NesCOPO [82].

1.3.2.2 Génération d'impulsions dans le domaine 4,5-12 μm

Pour la génération d'impulsion au delà de 4,5 μm , les matériaux cités précédemment, à base d'oxydes, ne sont pas utilisables du fait d'absorptions multiphonons (liaisons X-O) qui limitent leur transparence. Ainsi, il est nécessaire d'employer des matériaux non oxydes tels que les sulfures, séléniures, tellures, phosphures ou arséniures. En effet, ce type de matériaux peuvent avoir une transmission allant jusqu'à 30 μm [84–86]. Cependant, ils sont moins matures technologiquement que les cristaux à base d'oxydes. Ces composés sont en général très réactifs et volatils à haute température ce qui nécessite des techniques de croissance complexes telles que la croissance Bridgman dans des ampoules scellées. De plus, les cristaux élaborés par cette technique nécessitent la plupart du temps des post-traitements de recuit afin de restaurer leur stœchiométrie et d'améliorer leur qualité cristalline et optique. Ainsi, les cristaux non oxydes sont souvent de moins bonne qualité que les matériaux à base d'oxydes, présentent plus de défauts et ont des pertes résiduelles (dues aux absorptions et diffusions) en moyenne supérieures d'un ordre de grandeur à celles des cristaux à base d'oxydes. D'autre part, les matériaux non oxydes sont, en général, incompatibles avec l'utilisation de sources commerciales émettant des signaux de forte intensité à 1 μm en régime nano ou picosecondes (Yb^{3+} ou Nd^{3+}). La plupart du temps, les conditions d'accord de phase, les propriétés thermomécaniques, la non-linéarité ou l'absorption résiduelle de ces matériaux ne permettent pas de générer d'impulsions dans le moyen infrarouge à partir de ce type de lasers. Il est nécessaire d'utiliser des sources émettant à des longueurs d'ondes plus grandes et donc à des énergies plus faibles tels que les lasers Er^{3+} émettant à 1,5 μm , Ho^{3+} et Tm^{3+} émettant à 2 μm ou bien des sources à base d'OPO [17]. Pour finir, ce domaine est actuellement en développement tant au niveau de l'élaboration de matériaux que de la conception de sources lasers. Les cristaux utilisés dans ce domaine sont peu matures et il n'existe pas de cristal idéal permettant de satisfaire les contraintes liées aux applications visées. C'est pour répondre à ce besoin que ce travail de thèse a été proposé.

1.4 Etat de l'art des cristaux non-linéaires

Nous avons vu que les matériaux à base d'oxydes n'étaient pas utilisables au delà de $4,5 \mu\text{m}$ du fait d'absorptions multiphonons (liaisons X-O) qui limitent leur transparence. En revanche, les matériaux non oxydes ont en général des liaisons chimiques plus faibles que les oxydes et des anions plus lourds. Ainsi, les fréquences de vibration de ces liaisons sont plus faibles ce qui induit des absorptions à de plus grandes longueurs d'ondes. En général, les sulfures sont transparents jusqu'à environ $11 \mu\text{m}$, les séléniures jusqu'à $15 \mu\text{m}$ et les tellurures jusqu'à $20 \mu\text{m}$. D'autre part, les anions de S, Se, Te sont aussi plus polarisables que l'oxygène ce qui a tendance à conduire à des gaps plus faibles et à des plus forts coefficients non-linéaires [87].

Nous allons tout d'abord décrire les structures de ce type de cristaux puis présenter quelques méthodes qui permettent de prédire certaines de leur propriétés telle que la nonlinéarité, par exemple. Pour finir, nous allons effectuer un état de l'art des différents cristaux utilisés pour la conversion de fréquence dans le moyen infrarouge.

1.4.1 Généralités

Les matériaux non-linéaires utilisés pour la conversion de fréquence dans le moyen infrarouge sont, en général, des dérivés des composés du groupe IV du tableau périodique de Mendeleïev. Les éléments du groupe IV ont une structure de type diamant constituée de deux réseaux interpénétrés de type cubique face centrée (cfc) qui ont une symétrie $Fd\bar{3}m$ (ou O_h^7). Ces composés, qui ont une structure composée de tétraèdres, obéissent en général à la règle de Grimm-Sommerfeld des quatre électrons de valence par site [88]. Tous les dérivés de ces composés à empilements tétraédriques sont appelés adamantines. Ces dérivés ont tout d'abord une structure de type III-V et II-VI qui est obtenue par "échange d'un proton" de tous les atomes d'un sous-réseau vers le réseau complémentaire. En effet, si l'on prend pour exemple le germanium, l'échange d'un proton par tous les atomes d'un sous-réseau va conduire au composé GaAs qui appartient à la famille III-V. De la même façon, l'échange de deux protons va conduire au composé ZnSe qui appartient à la famille II-VI. Ces composés ont une structure de type sphalérite qui est caractéristique des semi-conducteurs de type blende. Cette structure est visible sur la Figure 1.36.

Les dérivés des composés III-V et II-VI adoptent majoritairement une structure de type chalcopyrite. On obtient cette structure en divisant le réseau cfc de cations en deux parties symétriques de façon à ce que chaque anion ait comme voisin deux cations de chaque type [90]. Ainsi, si l'on reprend l'exemple précédant, l'échange d'un proton entre les atomes de Ga dans la structure GaAs (III-V) conduit à la formation du composé ZnGeAs_2 appartenant à la famille II-IV-VI₂. Dans la structure ZnGeAs_2 , chaque anion "As³⁻" est entouré de deux cations "Zn²⁺" et deux cations "Ge⁴⁺". Ce mélange des deux cations entraîne un changement de symétrie de T_d^2 (ou $F43m$), pour la structure blende, à D_{2d}^{12} (ou $I-42d$) pour les chalcopyrites (Figure 1.37).

Ainsi, comme le prévoit la méthode systématique de Pamplin [91], il est possible d'envisager l'existence de différents matériaux de type "adamantines" en procédant à des échanges de protons. De nombreuses compositions peuvent être envisagées à partir de cette méthode ce qui a conduit à la préparation de multiples composés présents dans la littérature. Nous allons maintenant voir comment il est possible de prévoir la non-linéarité des matériaux et rappeler quelques tendances concernant les semi-conducteurs.

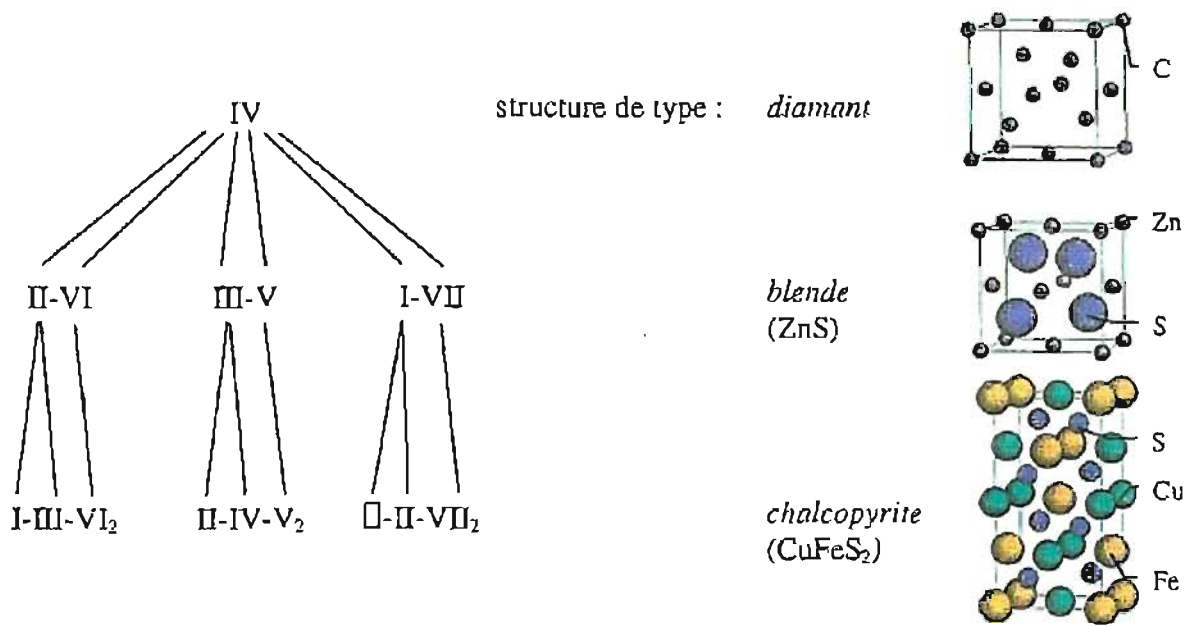


FIGURE 1.36 – Diagramme de substitution cationique avec les structures correspondantes [89].

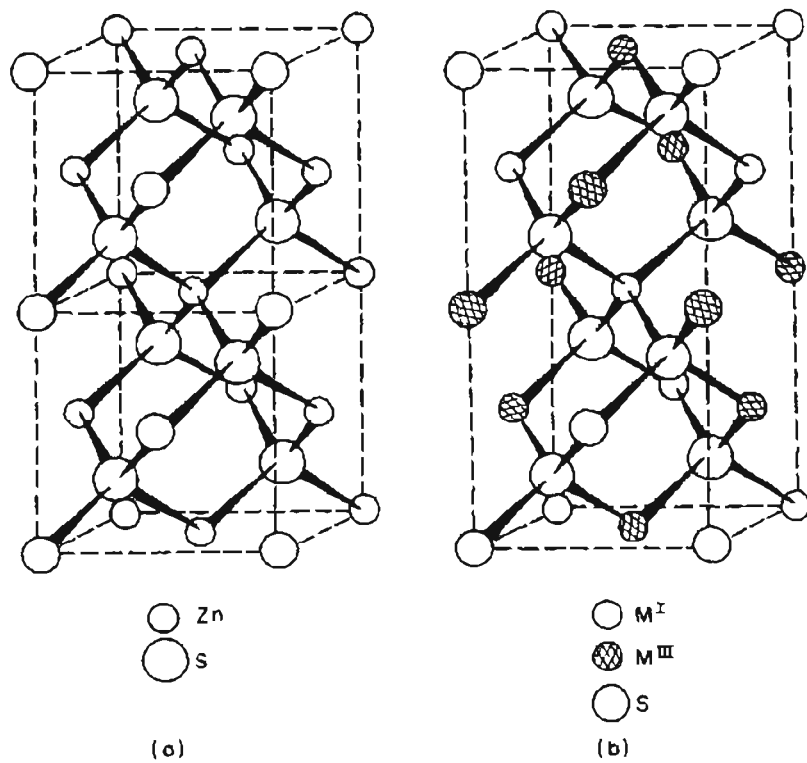


FIGURE 1.37 – Comparaison des structures blendes (a) et chalcopyrites (b). [89]

1.4.2 Origine de la non-linéarité et propriétés des semi-conducteurs

On peut rappeler les tendances générales d'évolution des propriétés des semi-conducteurs qui sont [92] :

- la conductivité thermique diminue quand le gap (E_g) diminue ;
- le gap diminue quand les paramètres du réseau augmentent ;
- les indices de réfraction augmentent quand le gap diminue [93–95] ;
- la constante diélectrique augmente quand le gap diminue [96–99] ;
- $\chi^{(2)}$ augmente quand $\chi^{(1)}$ augmente ;
- $\chi^{(2)}$ augmente quand le gap diminue.

On a vu que tous les composés non centrosymétriques avaient un $\chi^{(2)}$ non nul. En général, tous les semi-conducteurs de type III-V et II-VI ainsi que leurs analogues chalcopyrites pseudo-ternaires II-IV-V₂ et I-III-VI₂ ont un $\chi^{(2)}$ élevé. Pour les composés de type I-III-VI₂, l'anion est le facteur déterminant le $\chi^{(2)}$ [100].

Par ailleurs, il est possible d'estimer la valeur du coefficient non-linéaire d'un matériau à partir de la règle empirique de Miller [101]. Celui-ci a démontré en 1964 que la valeur du $\chi^{(2)}$ était proportionnelle au produit des susceptibilités du 1^{er} ordre ($\chi^{(1)}$) aux trois fréquences dont $\chi^{(2)}$ dépend :

$$\chi^{(2)}(2\omega) = \frac{\varepsilon_0^2 m \zeta_2}{N^2 q^3} \chi^{(1)}(\omega) \chi^{(1)}(\omega) \chi^{(1)}(2\omega) \quad (1.23)$$

avec

- $\chi^{(2)}$ susceptibilité du second ordre ;
- $\chi^{(1)}$ susceptibilité du premier ordre ;
- ε_0 permittivité diélectrique du vide ;
- ζ_2 premier coefficient anharmonique ;
- N densité en nombre de porteurs de charges oscillants (électrons) ;
- q valeur de la charge élémentaire (proton).

Cette règle fait intervenir une constante de proportionnalité, notée $\delta_{ij}^{(2)}$, dite constante de Miller qui a pour expression [102] :

$$\delta_{ij}^{(2)} = \frac{\varepsilon_0^2 m \zeta_2}{N^2 q^3} \quad (1.24)$$

Cette constante $\delta_{ij}^{(2)}$ peut aussi être exprimée en fonction du coefficient non-linéaire et des indices de réfraction selon l'expression :

$$\chi_{ij}^{(2)} = 2(8.85 * 10^{-12})(n_\omega^2 - 1)^2(n_{2\omega}^2 - 1)\delta_{ij} \quad (1.25)$$

avec $\chi^{(2)}$ en pm.V⁻¹.

Cette relation peut être exprimée de façon simplifiée sous la forme :

$$\delta_{ij}^{(2)} = \frac{d_{ij}}{(n^2 - 1)^3} = \frac{d_{ij}}{(\chi^{(1)} - 1)^3} \quad (1.26)$$

La valeur de $\delta_{ij}^{(2)}$ reste quasi constante bien que la valeur de d_{ij} peut énormément varier. En général, l'indice de réfraction varie en fonction du gap selon la formule empirique suivante [92] :

$$n \sim E_g^{-1/4} \quad (1.27)$$

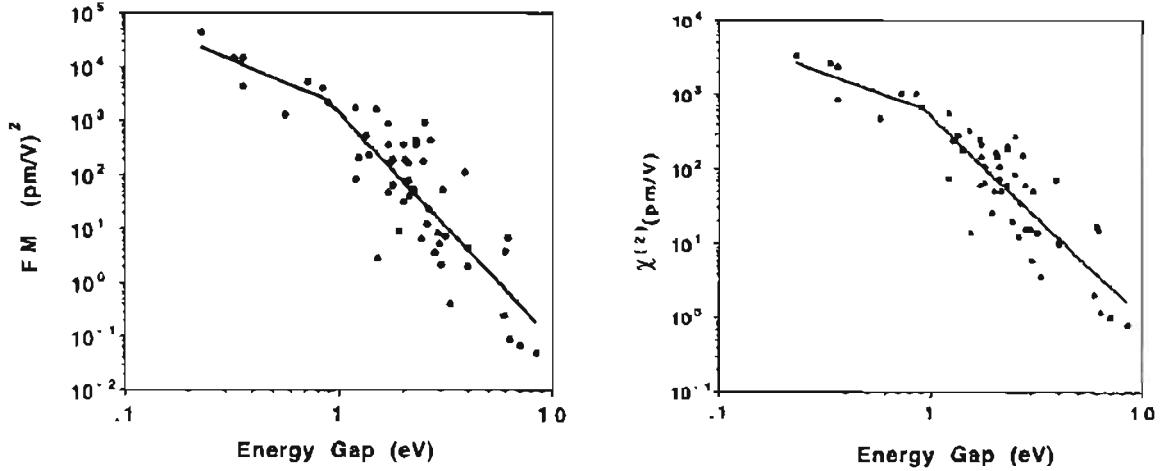


FIGURE 1.38 – Variation du $\chi^{(2)}$ et de la FM de différents matériaux en fonction de E_g ; la liste des différents composés présents sur cette figure est reportée dans [92].

Flytzanis and Ducuing [103] ont montré en 1969 que la constante de Miller était relativement bien corrélée avec le moment dipolaire de la liaison anion-cation en étudiant les variations de $\delta_{ij}^{(2)}$ au sein de la famille des semi-conducteurs de type III-V. D'autre part, Levine a, par la suite, proposé une méthode permettant d'estimer la valeur de δ_{ij} pour un matériau donné [104]. Cette méthode permet d'estimer la valeur du $\delta_{ij}^{(2)}$ d'un semi-conducteur à plus ou moins 20% par rapport aux valeurs expérimentales. Néanmoins, dans cette méthode δ_{ij} n'est plus une constante et le calcul de ce paramètre est relativement complexe.

En négligeant la dispersion, il est possible de simplifier la règle de Miller car les cristaux non-linéaires non oxydes ont, en général, un indice de réfraction élevé. De ce fait, pour $n^2 \gg 1$ on a [92] :

$$\chi^{(2)} \sim E_g^{-3/2} \quad (1.28)$$

L'indice de réfraction faisant partie de la constante de couplage dans une interaction à trois photons, afin de comparer l'efficacité de conversion des différents cristaux non-linéaires, on utilise généralement une figure de mérite (FM) plutôt que la valeur du $\chi^{(2)}$ directement. Cette FM a pour expression [92] :

$$FM \sim \frac{d^2}{n^3} \quad (1.29)$$

avec

- d le coefficient non-linéaire;
- n l'indice de réfraction.

Ainsi, puisque $n \gg 1$, on peut estimer la figure de mérite à partir du gap du matériau [92] :

$$FM \sim n^9 \sim E_g^{-9/4} \quad (1.30)$$

On peut constater d'après cette relation que la FM et le $\chi^{(2)}$ augmentent rapidement lorsque E_g diminue. Ceci est illustré par la Figure 1.38, où sont reportées les valeurs du $\chi^{(2)}$ et de la FM de différents matériaux en fonction de l'énergie de gap. D'après cette figure, on peut constater que deux lois sont nécessaires pour pouvoir décrire la variation du $\chi^{(2)}$

sur une large gamme d'énergie. Ainsi de 0 à 1,2 eV, l'évolution du $\chi^{(2)}$ et de la FM suivent les expressions [92] :

$$\chi^{(2)} = (589)E_g^{-1} \text{ et } FM = (1904)E_g^{-1,7} \quad (1.31)$$

avec

- E en eV ;
- $\chi^{(2)}$ en pm.V⁻¹ ;
- FM en pm².V⁻².

De 1,2 à 8,4 eV, l'évolution du $\chi^{(2)}$ et de la FM suivent les expressions :

$$\chi^{(2)} = (501)E_g^{-2,7} \text{ et } FM = (1394)E_g^{-4,2} \quad (1.32)$$

Les expressions précédentes permettent d'estimer les valeurs du $\chi^{(2)}$ avec une précision d'un facteur 2 pour 70% des matériaux, un facteur 3 pour 80% des matériaux et un facteur 4 pour 95% des matériaux [92].

1.4.3 Cahier des charges

Avant d'effectuer un état de l'art des cristaux non-linéaires utilisés pour la conversion de fréquence dans le moyen infrarouge, il convient de définir les différentes propriétés qui permettent de classer ces cristaux dont certaines ont été présentées précédemment (partie 1.2.2) :

- la structure non-centrosymétrique : pour pouvoir réaliser un accord de phase par biréfringence ;
- le domaine de transparence : il détermine la gamme d'utilisation du matériau (courtes et grandes longueurs d'onde) ;
- la non-linéarité : plus elle est élevée, plus le processus de conversion d'énergie est efficace ;
- la biréfringence : elle doit être suffisante pour pouvoir réaliser l'accord de phase ;
- la conductivité thermique : plus elle est élevée, plus le cristal pourra dissiper la chaleur générée par l'interaction des défauts avec le flux laser ;
- la tenue au flux laser : qui est la puissance à partir de laquelle le cristal est endommagé et qui a une influence sur l'énergie maximale de pompe pouvant être utilisée ;
- la stabilité chimique : le cristal doit être stable à l'air et non hygroscopique pour pouvoir être utilisable sans problèmes dans des systèmes optiques ;
- la tenue mécanique : importante pour les étapes de taille et de polissage d'un cristal ;
- la faisabilité du matériau : elle implique que la phase à élaborer existe aux conditions normales de pression et de température et que des méthodes d'élaboration appropriées existent. Il est important de pouvoir fabriquer un matériau homogène d'au moins 1 cm³ pour les applications en ONL.

1.4.4 Etat de l'art

Actuellement, on connaît très peu de matériaux transparents dans le moyen infrarouge qui possèdent une biréfringence suffisante pour pouvoir réaliser l'accord de phase. Une liste non exhaustive de ces matériaux, présentée sur la Figure 1.39, a été publiée en 2012 par Petrov [18]. Par ailleurs, il faut souligner que cette FM n'est qu'un indicateur subjectif de l'efficacité des matériaux. En effet, elle ne tient pas compte, par exemple, de la conductivité thermique (ou résistance au flux laser) qui est l'un des paramètres clé pour les applications

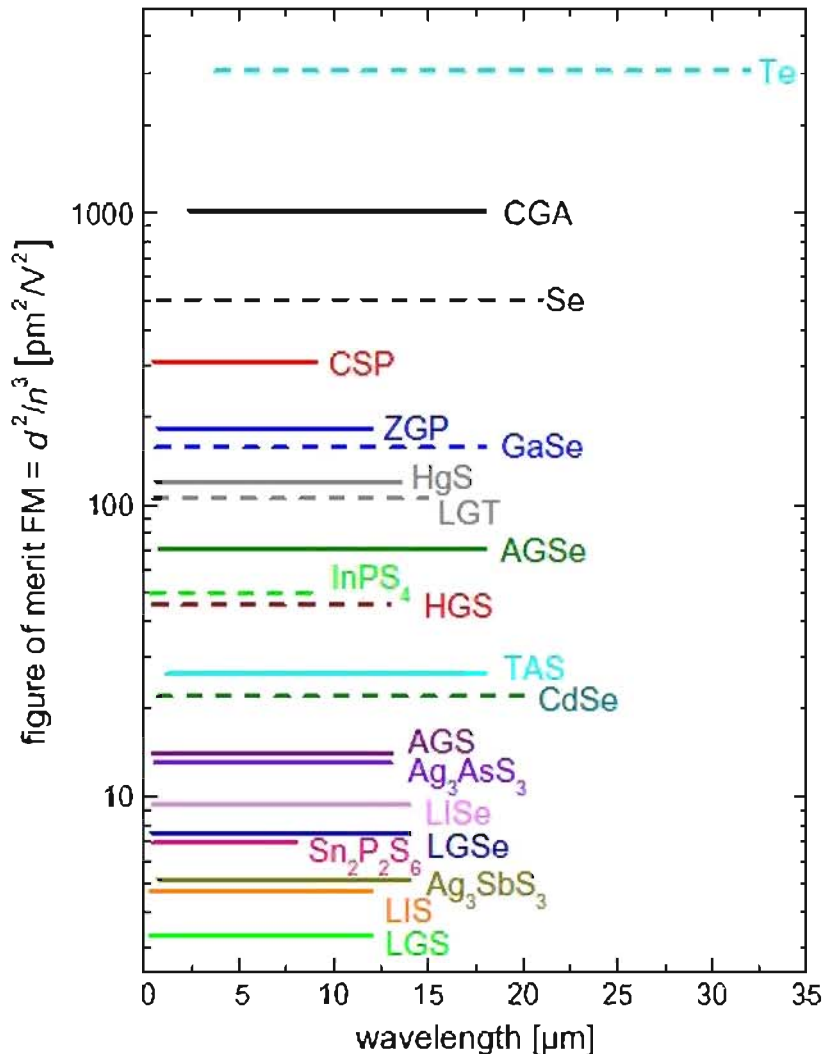


FIGURE 1.39 – Figure de mérite (FM) des principaux matériaux non-linéaires non oxydes en fonction de leur plage de transparence [18].

visées. Nous allons tout d'abord nous intéresser aux cristaux biréfringents de type binaire et ternaire qui font partie des matériaux les plus étudiés dans la littérature.

1.4.4.1 Composés biréfringents binaires et ternaires

Les composés binaires et ternaires ont largement été étudiés ces dernières années. Nous allons décrire les principales propriétés ainsi que les avantages et inconvénients des cristaux présents dans la littérature dont un résumé et les figures de mérite (FM) sont présentés dans le tableau 1.3 et sur la Figure 1.39.

Tout d'abord, Te est le matériau qui possède la figure de mérite (FM) la plus élevée avec une valeur de $3000 \text{ pm}^2 \cdot \text{V}^{-2}$ du fait de la valeur très élevée de son coefficient non-linéaire ($650 \text{ pm} \cdot \text{V}^{-1}$) [105]. Te est transparent dans l'infrarouge jusqu'à environ $36 \mu\text{m}$. Le principal défaut de ce composé est lié à ses fortes pertes linéaires qui réduisent fortement son intérêt pour les applications visées (partie 1.1) [106]. Se a lui aussi une forte FM mais

TABLE 1.3 – Résumé des propriétés des principaux éléments et composés biréfringents binaires et ternaires ayant un intérêt pour des applications non-linéaires dans le moyen infrarouge (LDT : seuil de dommage laser et σ : conductivité thermique).

Composés	T_f (°C)	E_g (eV)	d_{eff} (pm.V ⁻¹)	Transparence (μm)	LDT (MW.cm ⁻²)	σ (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)
Te		0,33	650	3,5-36	20-40 (10,6 μm , 150 ns)	3
Se						0,52
GaSe			28	0,65-18		faible
CdGeAs ₂			104			
CdSiP ₂	1133	2,2	91	0,5-6,5		13
ZnGeP ₂	1028		75	1,5-9	2 J.cm ⁻² , 15 ns	35
LiGaTe ₂		2,41	43	0,95-13,8		4,5
AgGaSe ₂		1,83	35	0,76-18	139 (30 ns, 56 mJ)	1,2
InPS ₄		3,2	35	0,4-8		
HgGa ₂ S ₄	880	2,79	16	0,55-10	300 (30 ns, 56 mJ)	2,5
Tl ₃ AsSe ₃			46	1,23-18	10	
AgGaS ₂	990	2,73	10	0,53-12	150 (30 ns, 56 mJ)	1,4
Ag ₃ AsS ₃		2,2	23	0,4-12	169 (30 ns, 56 mJ)	0,1
Ag ₃ SbAsS ₃		2,2	14	0,4-14		0,1
LiInS ₂	1000	3,2	10,5	0,5-10	6000 (5 μm , 500 fs)	7
LiInSe ₂		2,8	10,6	0,7-10		5
BaGa ₄ S ₇	1088	3,54	12	0,35-13,7	7,1 J.cm ² (2,1 μm , 15 ns)	1,5
BaGa ₄ Se ₇	968	2,64	18	0,47-18	557 (5 ns, 1 Hz)	0,6
Na ₂ Ge ₁ Se ₅	576	2,38	$\chi^{(2)}$:290	0,5-18		
KPSe ₆	315	2,16	$\chi^{(2)}$ =151	0,57-19		
RbPSe ₆	315	2,18	$\chi^{(2)}$ =149	0,57-20		



FIGURE 1.40 – Photographie d'un cristal de ZnGeP_2 élaboré à l'ONERA.

a le même problème de pertes linéaires que Te.

Plusieurs composés ont une figure de mérite très élevée ($100\text{-}1000 \text{ pm}^2 \cdot \text{V}^{-2}$). Le composé CdGeAs_2 a un coefficient non-linéaire élevé ($d_{eff} = 104 \text{ pm} \cdot \text{V}^{-1}$). Néanmoins, ses fortes pertes résiduelles limitent fortement son utilisation [1, 107].

Le composé CdSiP_2 (CSP) possède lui aussi une forte FM du fait de son coefficient non-linéaire élevé ($91 \text{ pm} \cdot \text{V}^{-1}$). Il a un gap de 2,2 eV, est compatible avec une pompe émettant à $1 \mu\text{m}$ et possède le coefficient non-linéaire le plus élevé de tous les matériaux pompables à cette longueur d'onde. De plus, ce matériau a une dureté et une conductivité thermique élevée ($13 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$). Le principal défaut de ce composé vient de sa transparence qui est limitée à $6,5 \mu\text{m}$ du fait d'absorptions multiphonons. L'utilisation de ce cristal n'est pas donc pas compatible avec les applications nécessitant la génération de signaux en bande III ($8\text{-}14 \mu\text{m}$) [2, 69, 108–110].

ZnGeP_2 (ZGP) (Figure 1.40) possède aussi une forte FM du fait de son fort coefficient non-linéaire ($75 \text{ pm} \cdot \text{V}^{-1}$). Il a une conductivité thermique élevée ($35 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) et donc une forte tenue au flux laser ($1.4 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$, $\tau = 15 \text{ ns}$) qui font de ce matériau l'une des références pour la conversion de fréquences vers le moyen infrarouge [1–6]. Ce composé a largement été utilisé pour les applications de contre-mesures optiques ou de détection de gaz à longue portée comme nous l'avons vu dans la partie 1.1. Cependant, il a pour premier désavantage d'avoir une bande d'absorption à $9 \mu\text{m}$ (absorptions multiphonons) ce qui limite, tout comme CSP, son utilisation en bande III. D'autre part, il présente de fortes absorptions résiduelles aux courtes longueurs d'onde et n'est pas compatible avec des pompes émettant à 1 ou $1,5 \mu\text{m}$. L'utilisation de pompes moins classiques, émettant à des longueurs d'onde supérieures à $2 \mu\text{m}$ est donc nécessaire.

GaSe a un fort coefficient non-linéaire ($d_{eff} = 28 \text{ pm} \cdot \text{V}^{-1}$) et est transparent de $0,65$ jusqu'à $18 \mu\text{m}$ [111]. Cependant, ce composé a une faible résistance mécanique et se clive facilement ce qui pose des problèmes lors des étapes d'usinage et de polissage. De plus, il possède une très faible conductivité thermique limitant son intérêt pour les applications nécessitant des fortes puissances de pompe [112, 113].

HgS a une FM supérieure à $100 \text{ pm}^2/\text{V}^2$ du fait de son coefficient non-linéaire élevé. Cependant, ce matériau présente des difficultés d'élaboration liées à la présence de plusieurs phases.

LiGaTe_2 (LGT) est l'un des derniers composés à avoir une FM supérieure à $100 \text{ pm}^2 \cdot \text{V}^{-2}$,

celui-ci a un coefficient non-linéaire élevé ($d_{eff} = 43 \text{ pm.V}^{-1}$), [114] et une transparence étendue jusqu'à environ $13 \mu\text{m}$. Les principaux défauts de ce composé sont liés à ses fortes pertes par absorptions aux courtes longueurs d'onde ainsi qu'à l'instabilité chimique de sa surface [18].

Plusieurs composés ont une FM comprise entre 0 et $100 \text{ pm}^2.\text{V}^{-2}$. Tout d'abord AgGaSe_2 (AGSe) a une FM de $70 \text{ pm}^2.\text{V}^{-2}$, un coefficient non-linéaire élevée ($d_{eff} = 35 \text{ pm.V}^{-1}$) et une transparence allant de $0,78$ jusqu'à $18 \mu\text{m}$. Ces propriétés particulièrement intéressantes font de ce composé l'une des références pour la conversion de fréquence en bande III ($8\text{-}14 \mu\text{m}$). Son principal défaut est lié à sa faible conductivité thermique ($1,2 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) qui limite son utilisation pour des applications nécessitant une forte puissance [7–15].

InPS_4 possède une FM de $50 \text{ pm}^2.\text{V}^{-2}$, un coefficient non-linéaire de 35 pm.V^{-1} et est transparent de $0,4$ à $8 \mu\text{m}$. Néanmoins, le développement d'une méthode de croissance adaptée à ce composé a été abandonnée au profit d'autres matériaux plus prometteurs tels que AgGaSe_2 .

HgGa_2S_4 (HGS) a un coefficient non-linéaire de 16 pm.V^{-1} et est transparent de $0,55$ à environ $10 \mu\text{m}$. Sa résistance au seuil de dommage laser est élevée, 300 MW/cm^2 (30 ns , 56 mJ), ce qui fait de HGS un matériau prometteur pour des applications telles que le doublage de fréquence ou la génération d'impulsions de 1 à $10 \mu\text{m}$ [115]. Cependant, la croissance de ce composé est délicate et il est difficile d'obtenir des cristaux de grande taille.

AgGaS_2 (Figure 1.41) (AGS) a un coefficient non-linéaire de 14 pm.V^{-1} et est transparent $0,53$ à $12 \mu\text{m}$ [8,116,117]. Ses principaux désavantages sont liés à sa faible conductivité thermique ($1,4 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) et sa faible résistance au flux laser, ainsi qu'à l'anisotropie de son coefficient de dilatation qui entraîne des problèmes lors de l'élaboration de ce matériau. Néanmoins, malgré ces défauts, c'est l'un des composés de référence pour la conversion de fréquence de 3 à $12 \mu\text{m}$ du fait de la bonne qualité des cristaux disponibles et des faibles absorptions résiduelles dans sa gamme de transparence. C'est le matériau de référence pour un pompage à partir de sources émettant à $1 \mu\text{m}$. Il est utilisé dans de nombreux systèmes de conversion de fréquence [118–120] utilisant des pompes de type Nd :YAG ou Ti :Sapphire par exemple. Il est notamment utilisé pour des applications de contre-mesures optiques et pour la génération de seconde harmonique (SHG) à partir de laser CO_2 [121].

Tl_3AsSe_3 (TAS) est transparent de $1,23$ à $18 \mu\text{m}$ et a un coefficient non-linéaire de 46 pm.V^{-1} . Cependant, ce composé a une résistance au flux laser assez faible, de l'ordre de 10 MW.cm^{-2} (70 ns , $9,6 \mu\text{m}$) et ne présente pas d'avantages par rapport au composé de référence AgGaS_2 [123,124].

CdSe est transparent de $0,75 \mu\text{m}$ jusqu'à environ $25 \mu\text{m}$ et a des pertes résiduelles inférieures à $0,04 \text{ cm}^{-1}$ de $2,5$ à $20 \mu\text{m}$. Cependant, il a un coefficient non-linéaire assez faible.

Ag_3AsS_3 et Ag_3SbS_3 ont des coefficients non-linéaires respectifs de 23 et 14 pm.V^{-1} et sont transparents de $0,4 \mu\text{m}$ à environ 12 et $14 \mu\text{m}$ [18,125]. Cependant, du fait de leur faible conductivité thermique, environ $0,1 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$, le développement de ces matériaux a été abandonné aux profit de matériaux plus prometteurs comme AGS.

Bien que les composés de type LiXY_2 avec $\text{X}=\text{Ga,In}$ et $\text{Y}=\text{S,Se}$ possèdent une FM assez faible ($<10 \text{ pm}^2.\text{V}^{-2}$) due à leur faible coefficient non-linéaire ($<8 \text{ pm.V}^{-1}$), ceux-ci ont connu un intérêt croissant ces dernières années. En effet, comparé à leurs analogues de type AgXY_2 avec $\text{X}=\text{Ga,In}$ et $\text{Y}=\text{S,Se}$, ceux-ci ont de meilleures propriétés thermomécaniques



FIGURE 1.41 – Photographie d'un cristal d'AgGaS₂ élaboré à l'ONERA [122].

et une meilleure conductivité thermique d'environ $6 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour LiInS₂ (LIS) et LiInSe₂ (LISE). Leur principal avantage vient du fait que LiGaS₂ (LGS), LiGaSe₂ (LGSe) et LIS sont les seuls cristaux non oxydes pouvant être pompés par des lasers Ti:saphire opérant à $0,8 \mu\text{m}$ sans avoir de problème d'absorption à deux photons (TPA) [18,126–130].

BaGa₄S₇ et BaGa₄Se₇ ont récemment été étudiés et possèdent des propriétés intéressantes. BaGa₄S₇ est transparent de $0,35$ à $13,7 \mu\text{m}$, a un gap de $3,54 \text{ eV}$, une conductivité thermique faible d'environ $1,5 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ et une résistance au flux laser relativement élevée, $7,1 \text{ J.cm}^{-2}$ à $2,1 \mu\text{m}$ et $1,2 \text{ J.cm}^{-2}$ à $1,06 \mu\text{m}$ ($\tau = 15 \text{ ns}$) [131–133]. De plus, il possède une dureté élevée (dureté de Mohr ~ 5) qui est suffisante pour la découpe et le polissage. BaGa₄Se₇ est transparent de $0,47$ à $18 \mu\text{m}$, a un gap de $2,64 \text{ eV}$ et un coefficient non-linéaire d'environ 18 pm.V^{-1} . Malgré une conductivité thermique assez faible ($0,6 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$), ce composé a une résistance au flux laser élevée de 557 MW.cm^{-2} ($\tau = 5 \text{ ns}$, fréquence 1 Hz) qui est environ 4 fois supérieur à celle d'AgGaS₂ [134, 135].

BaAl₄Se₇ a un gap de $3,4 \text{ eV}$ et un coefficient non-linéaire d'environ $4,5 \text{ pm.V}^{-1}$. Cependant, ce composé n'est pas stable chimiquement du fait de la présence de liaisons Al-Se hydrolysables [87].

Récemment, Chung et al [136] ont étudié le composé Na₂Ge₂Se₅ qui présente des propriétés intéressantes. Ce matériau a un gap de $2,38 \text{ eV}$, est transparent de $0,5$ à $18 \mu\text{m}$ et a un $\chi^{(2)}$ très élevé de 290 pm.V^{-1} . Bien que ce composé possède une température de fusion congruente à 576°C , favorable à son élaboration, il subit néanmoins une transition de phase (formation de Na₄Ge₄Se₁₀) ce qui complique fortement l'obtention de monocristaux [87].

K₂P₂Se₆ est transparent de $0,6$ jusqu'à $20 \mu\text{m}$, a une intensité de SHG 50 fois plus importante qu'AGSe (à 789 nm), avec un $\chi^{(2)}$ estimé à 54 pm.V^{-1} . Il se dilate de façon isotrope en comparaison avec AGS et AGSe [137] et a une bonne résistance aux variations de température d'après les premiers résultats rapportés [87]. Ce composé fond de façon congruente à 387°C ce qui rend possible son élaboration par la technique Bridgman-Stockbarger. De la même façon, KPSe₆ et RbPSe₆ ont respectivement des gammes de transparence très étendues, allant de $0,57 \mu\text{m}$ jusqu'à 19 et $20 \mu\text{m}$. Ils fondent aussi de façon congruente à basse température (315°C). KPSe₆ a un $\chi^{(2)}$ d'environ 150 pm.V^{-1} ce

qui est 4 fois supérieur à celui d'AGS. Cette valeur de $\chi^{(2)}$ est l'une des plus importantes parmi les matériaux non-linéaire ayant un gap supérieur à 1 eV.

Parmi tous les cristaux cités, seuls quelques composés sont disponibles commercialement tels que AgGaS_2 , AgGaSe_2 , GaSe , CdSe , Te et ZnGeP_2 . D'autres composés tels que LiInS_2 , LiInSe_2 , LiGaS_2 , LiGaSe_2 et HgGaS_2 sont disponibles en faibles quantités auprès de certaines institutions [18].

1.4.4.2 Composés quaternaires

Nous allons maintenant nous intéresser aux cristaux de type quaternaire. Il existe un très grand nombre de combinaisons possibles conduisant à des centaines de matériaux de type quaternaire. Dans cette étude, nous allons nous intéresser uniquement aux composés connus pour avoir une biréfringence suffisante pour pouvoir réaliser l'accord de phase (BPM). Il faut souligner, d'autre part, que la plupart de ces cristaux n'ont été que peu étudiés en comparaison des cristaux binaires et ternaires. De ce fait, il est rare que la totalité de leurs propriétés aient été rapportées. Ainsi, compte tenu des résultats présents dans la littérature, nous allons mettre en avant les différents matériaux qui possèdent des propriétés intéressantes compatibles avec les applications visées. La liste des différents matériaux que nous avons sélectionné est présentée dans le tableau 1.4.

Les composés $\text{BaGa}_2\text{GeS}_6$ et $\text{BaGa}_2\text{GeSe}_6$ sont des matériaux prometteurs pour la conversion de fréquence dans le moyen infrarouge. $\text{BaGa}_2\text{GeS}_6$ est transparent de 0,4 à 13,7 μm et a montré une efficacité de conversion deux fois plus importante qu'AGS dans le cas de génération de seconde harmonique (SHG) à partir d'une pompe émettant à 1 μm [87]. $\text{BaGa}_2\text{GeSe}_6$ a montré dans les mêmes conditions une efficacité de conversion 3,5 fois plus importante que AGS. Les conductivités thermiques de ces matériaux n'ont pas encore été rapportées.

Le composé $\beta\text{-K}_2\text{Hg}_3\text{Ge}_2\text{S}_8$ a une gamme de transparence qui s'étend de 0,5 à 10 μm . La valeur de son $\chi^{(2)}$ est estimée à 40 pm.V^{-1} . Ce composé a une large biréfringence, une forte résistance au flux laser et est stable à l'air [87, 138, 139].

$\text{LiGaGe}_2\text{Se}_6$ a un coefficient non-linéaire moyen ($d_{eff} = 18 \text{ pm.V}^{-1}$). Il fond de façon congruente à 701°C ce qui rend possible son élaboration par la technique Bridgman-Stockbarger [140]. De la même façon, les composés $\text{Li}_2\text{In}_2\text{SiS}_6$, $\text{Li}_2\text{In}_2\text{SiSe}_2$, $\text{Li}_2\text{In}_2\text{GeS}_6$ et $\text{Li}_2\text{In}_2\text{GeSe}_6$ fondent aussi de manière congruente à des températures inférieures à 900°C. Les sulfures et les sélénures ont respectivement des coefficients non-linéaires similaires à AGS et AGSe [87].

$\text{Na}_2\text{Ge}_2\text{Se}_{4,55}\text{Te}_{0,45}$ et $\text{Na}_2\text{Ge}_{1,64}\text{Sn}_{0,36}\text{Se}_5$ ont des coefficients SHG respectivement estimés à 118 et 54 pm.V^{-1} qui sont relativement importants (mais inférieurs à ceux du composé ternaire $\text{Na}_2\text{Ge}_2\text{Se}_5$) [87].

$\text{Cu}_2\text{ZnSiS}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnSiSe}_4$ et, $\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$ ont des transparences qui s'étendent jusqu'à 10 et 12 μm [141].

Pour finir, AgGaGeS_4 est transparent de 0,5 à 11,5 μm , compatible avec une pompe émettant à 1 μm et présente de faibles absorptions résiduelles dans sa gamme de transparence. Bien qu'il possède une conductivité thermique assez faible ($0,4 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) [142], ce composé a démontré une forte résistance au flux laser avec 50 MW.cm^{-2} à 1.064 μm ($\tau = 10 \text{ ns}$) [143], 1.1 J.cm^{-2} (73 MW.cm^{-2}) à 2.05 μm ($\tau = 15 \text{ ns}$; 10 kHz) [142] et 230 MW.cm^{-2} ($\tau = 30 \text{ ns}$) à 9.55 μm [144] ce qui rend prometteur ce matériau pour des applications à fortes puissances crête (mais de puissances moyennes relativement faibles). Par ailleurs, ce composé fond de façon congruente à environ 850°C ce qui rend possible son élaboration [143] par des techniques de croissance basées sur la fusion du matériau

TABLE 1.4 – Résumé des propriétés de différents composés biréfringents quaternaires ayant un intérêt pour des applications non-linéaires. Dans ces matériaux, seules quelques propriétés sont connues (Transp. : gamme de transparence du matériau).

Composés	T_f (°C)	E_g (eV)	$\chi^{(2)}$ (pm/V)	Transp. (μm)
AgGaGeS ₄	850	3	$d_{eff}=4$	0,5-11,5
BaGa ₂ GeS ₆		3,26	72	0,4-13,7
BaGa ₂ GeSe ₆		2,81	126	
β -K ₂ Hg ₃ Ge ₂ S ₈		2,7	40	0,5-10
LiGaGe ₂ Se ₆	701	2,64	$d_{eff}=18,6$	0,5-10
Li ₂ In ₂ SiS ₆	858	3,61	36	
Li ₂ In ₂ SiSe ₆	801	2,54	66	
Li ₂ In ₂ GeS ₆	780	3,54	36	
Li ₂ In ₂ GeSe ₆	722	2,30	66	
Na ₂ Ge ₂ Se _{4,55} Te _{0,45}			118	
Na ₂ Ge _{1,64} Sn _{0,36} Se ₅			54	
Cu ₂ ZnGeS ₄		2,04		X-12
Cu ₂ CdSiS ₄		2,0		
Cu ₂ ZnSiS ₄		3,04		X-10
Cu ₂ CdSiSe ₄		2,20		X-12

(partie 1.5.1). Ce composé présente donc un bon compromis entre les avantages et inconvénients des matériaux de références que sont ZnGeP₂ et AgGaSe₂. En comparaison avec ZnGeP₂, il a une gamme de transparence plus étendue que ce composé. D'après la littérature, AgGaGeS₄ est transparent dans le moyen infrarouge jusqu'à 11,5 μm alors que la transparence de ZGP est limitée à 9 μm . Par ailleurs, AgGaGeS₄ est compatible avec une pompe émettant à 1,064 μm alors que ZGP nécessite un pompage à 2 μm . Par rapport à AgGaSe₂, AgGaGeS₄ a montré, lors de premiers tests, une résistance au flux laser deux fois supérieure à celle de ce composé. AgGaGeS₄ pourrait donc représenter une alternative à AgGaSe₂ et permettre la génération de signaux de forte intensité en bande III. **AgGaGeS₄ présente donc des propriétés intéressantes pour les applications visées, c'est pour cette raison que nous avons choisi d'étudier ce matériau dont nous détaillerons les caractéristiques par la suite 1.4.5.**

TABLE 1.5 – Résumé des propriétés de différents composés binaires isotropes ayant un intérêt pour des applications non-linéaires (Transp. : gamme de transparence du matériau et σ : conductivité thermique).

Composés	Groupe d'espace	E_g (eV)	d_{eff} (pm/v)	Transp. (μm)	σ ($\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$)
GaAs	F-43m	1,43	60	1-18	45
GaP	F-43m	2,25	37	0,6-11	110
InAs	F-43m	0,36	200	3,6-10	50
InSb	F-43m	0,17	140	1-14	70
ZnSe	F-43m	2,8	50	0,5-22	18

1.4.4.3 Matériaux isotropes

Bien qu'ils ne puissent pas être utilisés dans des conditions d'accord de phase, certains semi-conducteurs isotropes (structure cubique) tels que GaAs ou GaP, par exemple, ont connu un fort intérêt ces dernières années du fait de leur utilisation potentielle dans des systèmes de type QPM (partie 1.2.2.8) [128]. L'intérêt suscité par ces matériaux vient de leurs propriétés très intéressantes qui en font des candidats prometteurs pour des applications en optique non-linéaire (Tableau 1.5).

En effet, GaAs a un gap de 1,43 eV, un fort coefficient non-linéaire ($d_{eff} = 60 \text{ pm.V}^{-1}$), une transparence allant de 1 à 18 μm avec de faibles absorptions résiduelles ($< 0,02 \text{ cm}^{-1}$) et une conductivité thermique élevée ($45 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) [145] [146].

GaP a un coefficient non-linéaire inférieur à GaAs ($d_{eff} = 37 \text{ pm.V}^{-1}$) mais une conductivité thermique plus élevée ($110 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) et est transparent de 0,6 à $\sim 11 \mu\text{m}$ [145].

InAs a un gap très faible (0,36 eV) d'où un coefficient non-linéaire très élevé ($d_{eff} = 200 \text{ pm.V}^{-1}$), une conductivité thermique élevée ($50 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) et une gamme de transparence utilisable allant de 3,6 à 10 μm [147–149].

InSb a un gap très faible de 0,18 eV, un coefficient non-linéaire très élevé ($d_{eff} = 500 \text{ pm.V}^{-1}$) et une transparence allant de 8 à 25 μm [150, 151].

InP a un gap de 1,34 eV, est transparent de 1 à 14 μm , a une forte conductivité thermique ($70 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) et un coefficient non-linéaire élevé ($d_{eff} = 140 \text{ pm.V}^{-1}$) [151].

ZnSe est transparent de 0,5 à 22 μm , a un coefficient non-linéaire ($d_{eff} = 50 \text{ pm.V}^{-1}$) et une conductivité thermique élevée ($18 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) [152].

L'utilisation de ces matériaux dans des systèmes QPM nécessite néanmoins une structure particulière qui a conduit au développement de nouveaux procédés dans le but d'exploiter les propriétés prometteuses de ces matériaux. Les techniques qui permettent la structuration modulée de ces matériaux seront décrites dans la partie 1.5.3.

1.4.5 AgGaGeS₄ : Etat de l'art

1.4.5.1 Structure et domaine de stabilité d'AgGaGeS₄

AgGaGeS₄ est un composé quaternaire dérivé du composé ternaire I-III-IV₂ AgGaS₂ de type chalcopyrite. AgGaGeS₄ est ainsi formé à partir d'une solution solide constituée du mélange AgGaS₂ et GeS₂. Ce composé a été identifié pour la première fois en 1980 par Hugues et al [153]. Ce type de solution solide ayant pour formule (I - III)_{1-x}(IV)_xVI₂ a été identifié pour la première fois en 1977 par la même équipe [154]. Les premiers cristaux d'AgGaGeS₄ ont ensuite été obtenus l'année suivante par Pobedinskaya et al. [155]. Dix années plus tard, Badikov et al. ont étudié pour la première fois l'équilibre des phases AgGaS₂ et GeS₂ et la région d'homogénéité du système AgGaS₂-GeS₂. Leur objectif était d'évaluer la possibilité d'utiliser ces composés comme matériaux pour la visualisation de radiations infrarouges [143]. Ils ont établi le diagramme de phase du système AgGaS₂-GeS₂ visible sur la Figure 1.42. D'après leurs résultats, la région de solution solide d'AgGaGeS₄,

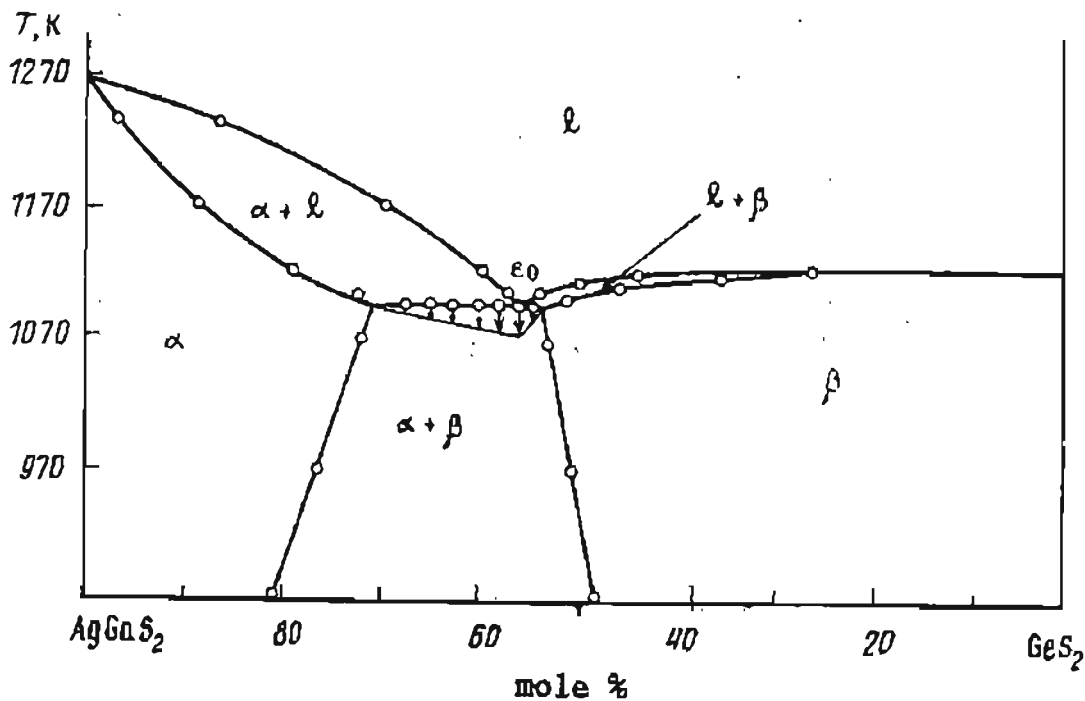


FIGURE 1.42 – Diagramme de phase du système AgGaS₂-GeS₂ proposé par Badikov et al. ; ϵ_0 : point eutectique [143].

pour le système $Ag_xGa_xGe_{1-x}S_2$, est comprise entre $0,46 < x < 0,83$. Cette solution solide a pour groupe d'espace Fdd2 et est formée par la substitution des ions Ge^{4+} par les ions Ga^{3+} qui occupent le sous-réseau cationique GeS_2 . L'addition des ions Ag^+ dans les sites vacants tétraédriques permet de compenser le défaut de charges positives induit par cette substitution. Ce composé subit une transformation de type eutectique pour une composition de 41%mol GeS₂ à 730°C. D'autre part, le composé AgGaGeS₄ fond de façon congruente aux alentours de 845°C [143]. Badikov et al. ont cherché à déterminer les conditions de croissance de ce composé pour la méthode Bridgman-Stockbarger. Ils ont établis que les paramètres influant sur la qualité du cristal étaient la composition

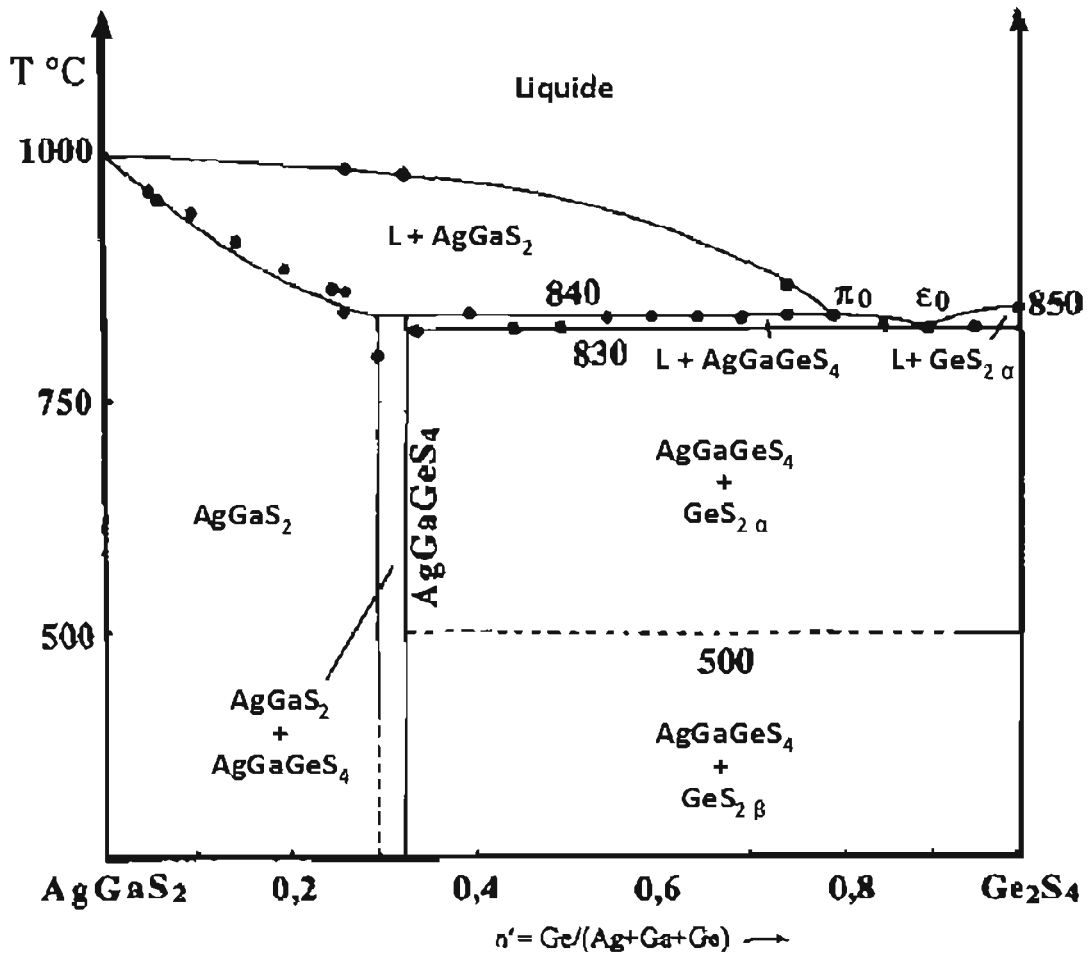
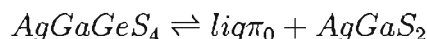


FIGURE 1.43 – Diagramme de phase du système $\text{AgGaS}_2\text{-Ge}_2\text{S}_4$ proposé par Chbani et al. ; π_0 : point péritectique ; ϵ_0 : point eutectique [156].

chimique, la vitesse de croissance et le gradient de température du four. Ils ont souligné qu'une déviation de la composition par rapport à la stœchiométrie, vers les valeurs limites de la solution solide ($0,46 < x < 0,83$), entraînait la décomposition de la solution solide. Cette décomposition est responsable de l'apparition de centres de diffusion dans le cristal final. De plus, leurs expériences ont montré que le gradient de température pouvait influencer l'apparition de centres de diffusion. En effet, une décomposition de la solution solide peut se produire au niveau du front de cristallisation lorsque les gradients de température sont supérieurs à 30 K.cm^{-1} . Ils ont finalement souligné que la qualité optique des cristaux pouvait être améliorée en adoptant des vitesses de croissance de l'ordre de $0,5\text{-}1 \text{ mm.jour}^{-1}$.

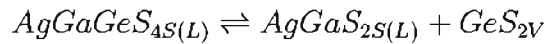
D'autre part, Chbani et al. ont eux aussi étudié le système $\text{AgGaS}_2\text{-GeS}_2$ [156] et ont établi le diagramme de phase du système quasi-binaire $\text{AgGaS}_2\text{-Ge}_2\text{S}_4$ (Figure 1.43) [156].

D'après leurs résultats, AgGaGeS_4 a une fusion de type non congruente et subit une décomposition de type péritectique aux alentours de 1113 K selon la réaction :



avec liq_{π_0} liquide de composition π_0 .

Néanmoins, Vasil'eva et al. [157] ont souligné que cette fusion de type non congruente a probablement été observée du fait que Chbani et al. n'ont pas tenu compte de la décomposition d' AgGaGeS_4 due à la volatilité de ses constituants. En effet AGGS se décompose à partir de 773 K selon la réaction :



Pour finir, Olekseyuk et al [158] ont étudié à leur tour le système $\text{Ag}_x\text{Ga}_x\text{Ge}_{1-x}\text{S}_2$ du fait d'écart observés par rapport aux résultats obtenus par Badikov et al. D'après leurs résultats visibles sur la Figure 1.44, la phase γ de composition $\text{Ag}_x\text{Ga}_x\text{Ge}_{1-x}\text{S}_2$ n'existe que pour des concentrations comprises entre 48 % et 55 % mol de GeS_2 ($0.45 < x < 0.52$). De plus, contrairement aux résultats obtenus par Badikov et al., cette phase orthorhombique forme deux eutectiques avec les composés initiaux. Ceux-ci ont pour coordonnées e_1 - 42%mol GeS_2 à 848°C et e_2 - 93%mol GeS_2 à 822°C. Pour expliquer ces différences, les auteurs ont supposé que les alliages obtenus par Badikov et al. ne devaient pas être à l'état d'équilibre lorsque les analyses physico-chimiques ont été réalisées. Cette dernière étude vient ainsi compléter la succession de recherches effectuées par différentes équipes concernant l'étude du système AgGaS_2 - GeS_2 . Nous nous référerons par la suite à celle-ci lors de l'étude expérimentale d' AgGaGeS_4 .

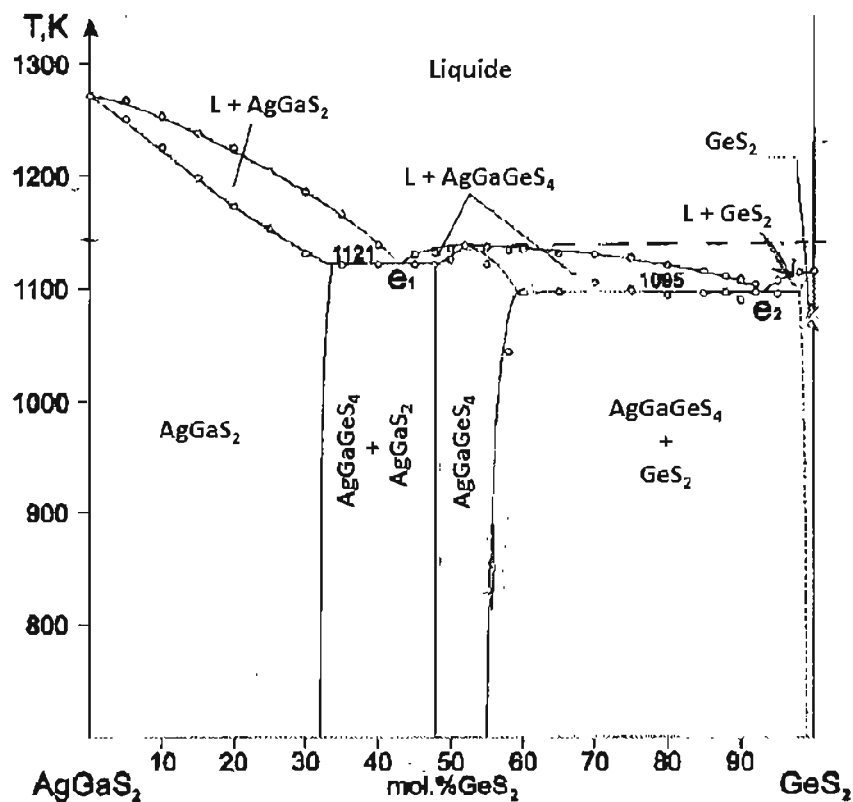


FIGURE 1.44 – Diagramme de phase du système AgGaS_2 - GeS_2 proposé par Olekseyuk et al. [158].

1.4.5.2 Méthodes d'élaboration

D'après les résultats présentés dans la littérature, AgGaGeS_4 fond de façon congruente aux alentours de 850°C . Du fait de la volatilité des différents constituants, la méthode Bridgman utilisant des ampoules scellées, dont le principe sera décrit dans la partie 1.5.1.3, semble la plus adaptée pour la croissance de monocristaux de ce matériau. Les différentes études rapportant la croissance de monocristaux d' AgGaGeS_4 sont rapportées dans le tableau 1.6. On peut voir dans ce tableau qu'AGGS a été élaboré par très peu d'équipes au niveau international. Des monocristaux de grande taille ont été obtenus par l'équipe américaine de P. Schuneman à BAE Systems [142], par les Chinois Ni et Wu [159,160], le Russe Badikov [47] ainsi que par les Ukrainiens Yurchenko et Shevchuk [161,162].

TABLE 1.6 – Résumé des différentes croissances cristallines d' AgGaGeS_4 présentes dans la littérature

Références	Techniques	Matériaux de départ	Germe	Gradient (K.cm^{-1})	Taille (ϕ, l en mm)	Couleur et aspect
Yurchenko [161], Shevchuk [162]	Bridgman vertical	Polycristaux synthétisés et broyés	Nucléation spontanée	180	14 x 30	Jaune / homogène
Schunemann [142]	Bridgman horizontal	Polycristaux synthétisés	Nucléation spontanée	3.5	20 x 80	Orange / transparent
Ni [159] et Wu [160]	Bridgman vertical	Polycristaux synthétisés	Nucléation spontanée ou germe	2	25 x 80	Jaune / Homogène
Petrov et Badikov [47]	/	Polycristaux synthétisés	/	60	22 x 60-80	/

L'élaboration de ce matériau a été réalisée dans la majorité des cas en deux étapes. La première étape est une étape de synthèse chimique qui a pour but d'obtenir des polycristaux d' AgGaGeS_4 à partir des éléments séparés (Ag, Ga, Ge et S). A cause des risques d'explosion, la synthèse est généralement effectuée en utilisant la technique de synthèse en four "double-zone", qui permet de limiter les risques d'explosion, dont nous détaillerons le principe dans la partie 2.1. La croissance cristalline est ensuite réalisée à partir des polycristaux obtenus à l'issue de l'étape de synthèse, en utilisant la méthode Bridgman en configuration verticale [159–162] ou horizontale [142]. La croissance a été réalisée à partir d'un germe [160] ou en nucléation spontanée [142,159,161]. Les cristaux de plus grande taille, $25 \times 80 \text{ mm}^2$ ($\phi; l$) ont été obtenus par Ni et al [159].

1.5 Méthodes d'élaboration des cristaux pour l'optique

L'industrialisation des cristaux a débuté en 1910 dans le laboratoire du Pr. Verneuil, le fondateur de la cristallogénèse, qui produisait des cristaux de rubis pour la joaillerie. Celui-ci est à l'origine de la première technique de croissance cristalline dont il décrit le principe en 1904 [163]. Depuis ce moment, la cristallogénèse a connu un formidable essor du fait, tout d'abord, du développement des dispositifs à semi-conducteurs et de l'électronique. En effet, l'élaboration du premier cristal industriel de grandes dimensions, le germanium [164], a suivi la découverte du transistor par les laboratoires BELL en 1947. Par la suite, le silicium puis les semi-conducteurs des familles III-V (arséniure de gallium et phosphure d'indium) et II-VI (tellure de cadmium) ont été élaborés [165].

Le développement de la croissance des cristaux pour l'optique a débuté en 1960 suite à la production du premier effet laser, aux laboratoires Hughes, dans un cristal de rubis ($\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$) [50]. Dans cette partie, nous allons décrire les différentes méthodes de croissances cristallines qui ont permis l'élaboration de cristaux pour l'optique. On peut classer les techniques de croissances en deux catégories : (i) les techniques adaptées aux composés à **fusion de type congruente** (ii) les techniques adaptées aux composés à **fusion de type non-congruente**.

On rappelle qu'un composé a une fusion de type congruente lorsqu'il fond de manière stable en un liquide de même composition. Inversement, un composé a une fusion de type non-congruente lorsqu'il ne fond pas de manière uniforme et se décompose en une autre substance.

Les méthodes adaptées aux composés à fusion de type non-congruente ou qui possèdent une transition de phase sont en général des techniques de "**croissance lente**". Elles permettent de faire croître des cristaux à des vitesses de l'ordre de quelques millimètres par jour et sont généralement des méthodes de croissance en solution.

Les techniques adaptées aux composés à fusion de type congruente sont en général des méthodes de "**croissance rapide**" qui permettent de réaliser une croissance dirigée effectuée à partir du matériau fondu, avec des vitesses de l'ordre du centimètre par jour selon le matériau.

Nous allons maintenant décrire les principales techniques de croissance adaptées à la préparation des matériaux à fusion de types congruente et non-congruente.

1.5.1 Les méthodes de croissance rapide adaptées aux composés à fusion de type congruente

1.5.1.1 La méthode Verneuil

La première technique de croissance à avoir été développée est la méthode Verneuil. Celle-ci a été décrite en 1904, dans un compte-rendu à l'Académie des Sciences, comme étant une méthode de croissance par fusion à la flamme. Dans ce procédé, le matériau à cristalliser est introduit sous forme de poudre dans un réservoir qui permet l'écoulement progressif de cette poudre vers la flamme d'un chalumeau (hydrogène/oxygène). Après le passage à travers la flamme, la poudre partiellement fondue se dépose à la surface d'un germe monocristallin qui est constituée d'une fine couche de mélange fondu ($\sim 0,1$ mm) [166]. Le germe est déplacé lentement vers le bas grâce à un support mobile ce qui permet au film fondu de cristalliser de façon continue, celui-ci étant continuellement reformé par

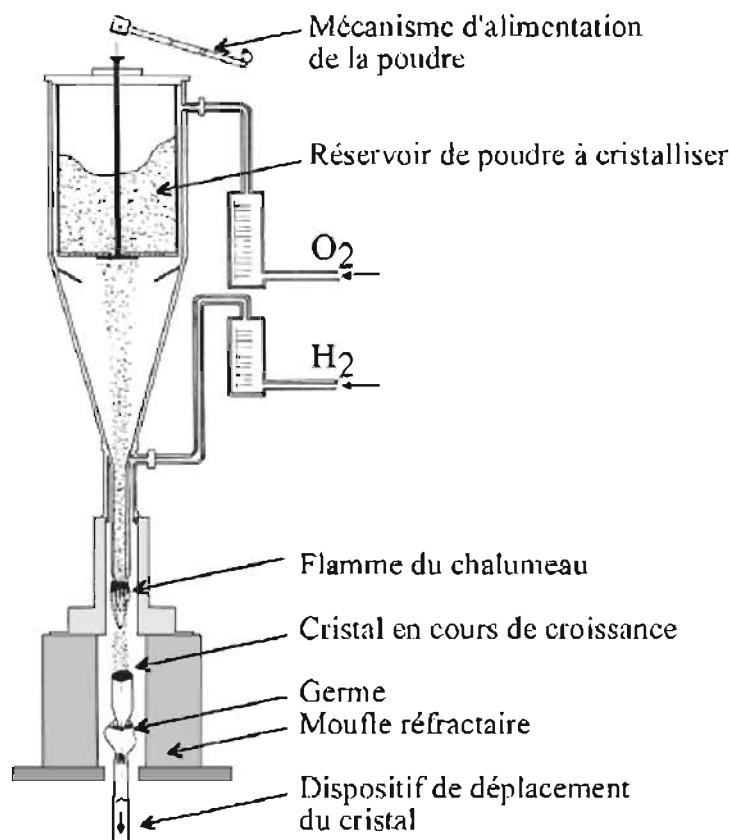


FIGURE 1.45 – Schéma de principe de la technique de croissance Verneuil [165].

la poudre fondue qui arrive sur la partie supérieure. Si la consommation de la poudre est parfaitement coordonnée avec la vitesse de translation du germe, l'épaisseur du film et la vitesse de croissance sont maintenues quasiment constantes.

Cette technique permet d'atteindre des vitesses de croissance de l'ordre de la dizaine de millimètres par heure pour des lingots de quelques dizaines de millimètres de diamètre. Elle permet de former des cristaux pouvant avoir une taille allant jusqu'à 20 mm de diamètre pour 500 mm de longueur. Cette technique a pour principaux avantages de permettre de réaliser la fusion de matériaux à haute température (par l'utilisation d'une flamme) et de ne pas nécessiter l'utilisation de creuset ce qui limite les risques de contamination du cristal.

Le principal inconvénient vient des forts gradients thermiques induits par cette méthode qui peuvent générer des inclusions de gaz et des contraintes importantes, pouvant conduire à l'obtention de cristaux de mauvaise qualité cristalline.

Cette méthode est par exemple utilisée pour la préparation des cristaux d' Al_2O_3 dopés tels que le rubis (Al_2O_3 dopé Cr^{3+}) ou le saphir (Al_2O_3 dopé Ti^{3+} , Fe^{3+}).

1.5.1.2 Les méthodes Czochralski et Kyropoulos

La méthode de croissance Czochralski a été mise au point en 1918 par l'inventeur du même nom qui, à partir d'un bain fondu, a réalisé le tirage d'un fil d'étain monocristallin [167]. Cette technique consiste à tremper un germe monocristallin à la surface d'un bain fondu du matériau à cristalliser. Le bain, dont la température est maintenue constante,

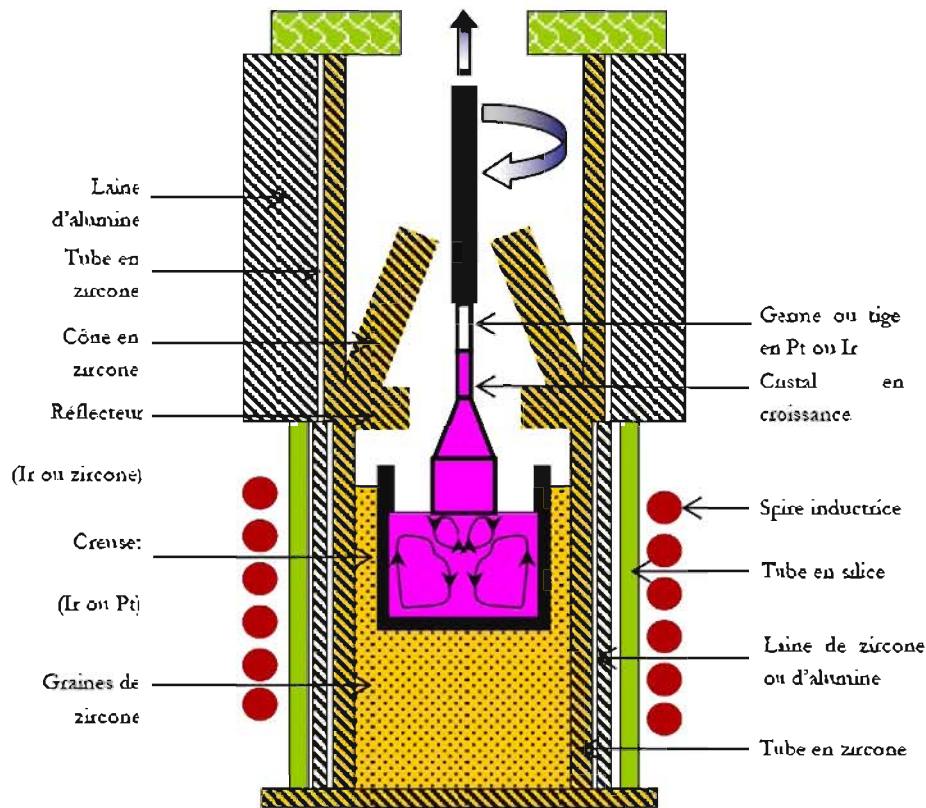


FIGURE 1.46 – Schéma de principe de la technique de croissance Czochralski à partir d'un germe [58].

se solidifie au contact du germe dont la température est légèrement inférieure. Le déplacement vertical de ce germe permet d'extraire celui-ci du bain et de former le cristal de façon continue (Figure 1.46). Le matériau à cristalliser est fondu dans un creuset qui est chauffé par induction ou résistances. La manipulation peut être réalisée sous atmosphère contrôlée, sous vide ou à l'air. Le creuset doit être composé d'un matériau non réactif vis à vis du matériau fondu et de l'atmosphère du système. Pour les matériaux non-oxydes, des creusets en quartz ou graphite sont couramment employés. Des creusets en iridium ou platine sont utilisés pour la préparation de matériaux de type oxydes. D'autre part, dans le cas de la croissance d'un composé volatil, il est possible de limiter la déviation à la stœchiométrie induite par la vaporisation du bain en utilisant une technique d'encapsulation. Cette technique consiste à isoler le bain de l'atmosphère en introduisant par exemple une substance liquide, inerte et non miscible vis-a-vis du bain, qui va former une couche liquide évitant l'évaporation des éléments volatils [168]. Il est aussi possible d'éviter la vaporisation en utilisant une pression contrôlée ou en encapsulant le bain par exemple [169] [170].

Cette technique permet de réaliser des croissances à des vitesses de l'ordre de quelques mm.h^{-1} . Pour des matériaux dopés, ce qui est fréquemment le cas lors de la préparation de matériaux pour l'optique, cette vitesse est fortement diminuée afin d'obtenir une concentration homogène en dopant au sein du cristal. Elle permet de former des cristaux ayant pour taille moyenne 150 mm de longueur pour 30 mm de diamètre (pour un creuset

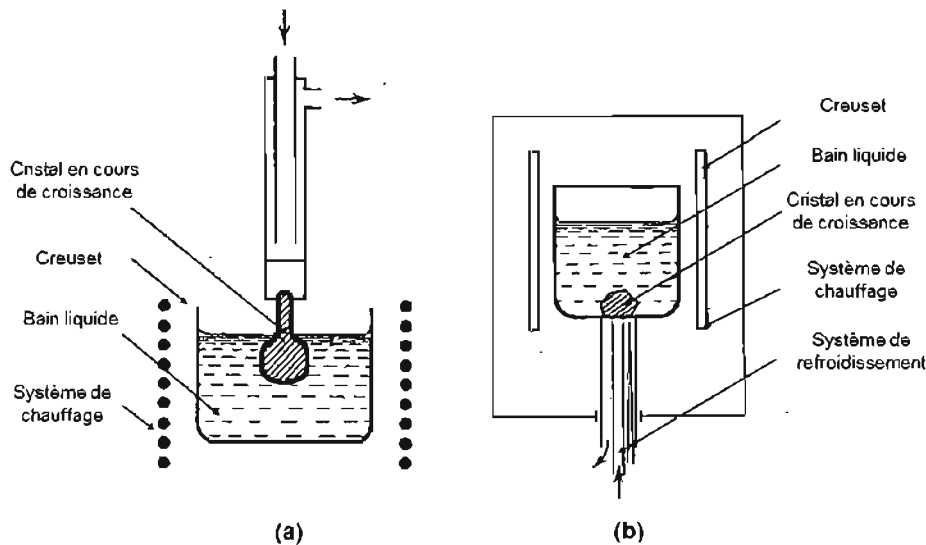


FIGURE 1.47 – Schéma de principe de la technique de croissance Kyropoulos à partir d'un germe (a) ou en nucléation spontanée (b) [166].

de deux pouces). Dans le cas du silicium, les cristaux formés peuvent avoir un diamètre allant jusqu'à 300 mm. Cette méthode présente plusieurs avantages. Tout d'abord, le cristal peut être extrait à n'importe quelle étape de la croissance ce qui est particulièrement utile pour étudier les conditions de croissance. Ensuite, il n'y a pas de contact direct entre le cristal et le creuset ce qui élimine les stress mécaniques qui pourraient être causés lors du refroidissement du mélange au contact du creuset. Pour finir, il est possible de changer le diamètre du cristal au cours de la croissance en faisant varier la chaleur fournie au bain ou la vitesse de tirage. Le principal inconvénient de cette méthode vient de l'utilisation du creuset contenant le bain qui peut être responsable de l'incorporation d'impuretés dans le cristal.

La méthode Czochralski permet d'obtenir de nombreux monocristaux tels que des niobates (LiNbO_3), aluminates (YAlO_3 , $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$), silicates (Y_2SiO_5 , Lu_2SiO_5), vanadates (YVO_4), borates ($\text{YCa}_4\text{B}_3\text{O}_{10}$), tungstates (CaWO_4), germanates ($\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$) ou bien fluorures (LiYF_4 , CaF_2).

Dans la méthode Kyropoulos, la croissance est réalisée en diminuant de manière progressive la chaleur fournie au bain sans tirage. La croissance peut-être amorcée en amenant un germe monocristallin au contact du bain, de la même manière que dans la méthode Czochralski (Figure 1.47(a)), mais elle peut aussi être réalisée de façon spontanée. Dans ce cas, la nucléation est amorcée par refroidissement local du creuset (Figure 1.47(b)). Le principal avantage de cette méthode est qu'elle permet de cristalliser entièrement le volume du bain ce qui permet d'obtenir des cristaux de grande taille pouvant avoir une masse de plusieurs kilogrammes.

Cette méthode est utilisée pour la croissance d'halogénures alcalins de grand diamètre tels que NaI ou CsI mais aussi du saphir:Ti de très haute qualité et d'autres cristaux de grande tailles (YAG , Al_2O_3 ...).

1.5.1.3 La méthode Bridgman-Stockbarger

Le principe de cette méthode consiste à réaliser la solidification dirigée d'un mélange fondu, placé dans un creuset, en le déplaçant lentement dans un gradient de température contenant la température de fusion du matériau à cristalliser. La forme du cristal va être conditionnée par celle du creuset. La cristallisation peut être réalisée de deux façons différentes. Dans la première, le creuset est déplacé à travers le gradient de température alors que dans la seconde, le creuset est fixe et c'est la température qui est diminuée de façon progressive afin de déplacer la température de fusion le long du creuset [166]. Ces deux modes de cristallisation peuvent être réalisés en configurations horizontale et verticale.

La méthode Bridgman, mise au point en 1923, était une technique de croissance en creuset réalisée de façon horizontale où la cristallisation était effectuée par abaissement de la température du bain. Stockbarger a ensuite adapté cette méthode en 1936 et réalisé la croissance en déplaçant verticalement le creuset, préalablement placé dans la zone la plus chaude du four (dont la température est supérieure à la température de fusion du matériau à cristalliser), au sein d'un gradient de température fixe. C'est de cette modification du procédé que vient l'appellation "Bridgman-Stockbarger" (Figure 1.48).

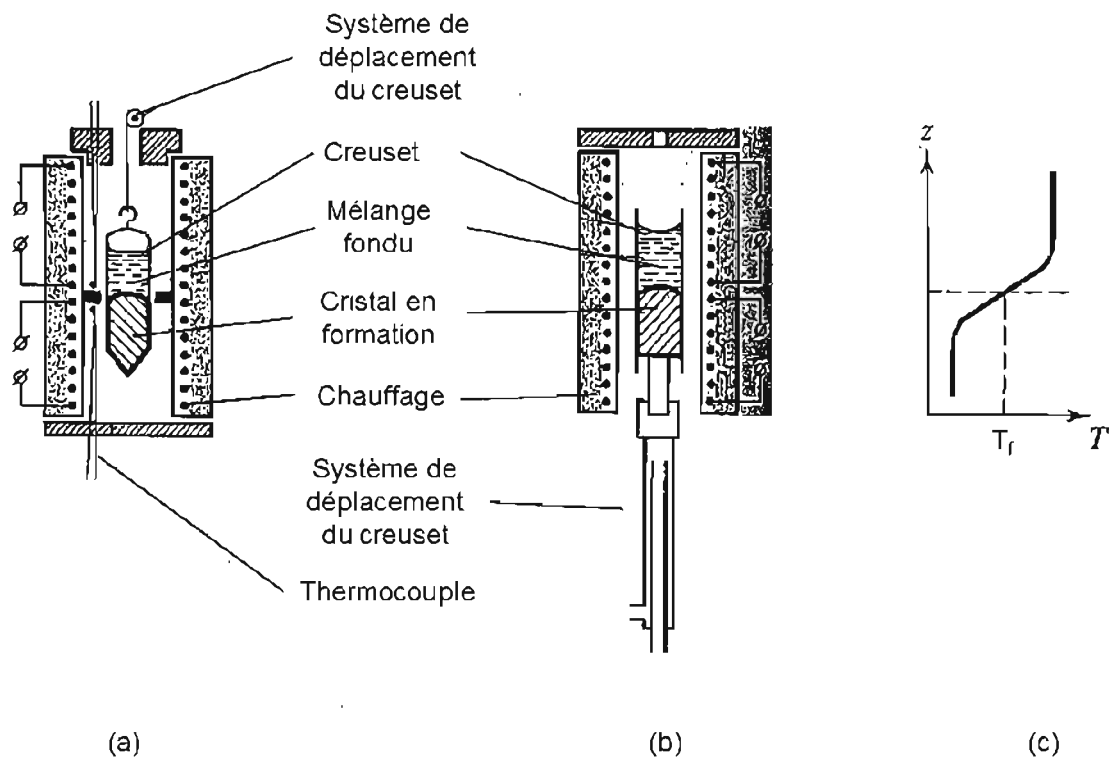


FIGURE 1.48 – (a) et (b) Schémas de principe de la technique de croissance Bridgman-Stockbarger ; (c) Profil de température le long du four [166].

De façon générale, cette technique peut être réalisée à partir d'un germe ou bien en nucléation spontanée. Dans ce dernier cas, c'est la géométrie du creuset, rétrécissement au début de la cristallisation, qui permet la sélection d'un grain monocristallin qui va grossir au fur et à mesure de la cristallisation et occuper toute la section du creuset. Des fours

à chauffage inductif ou résistif peuvent être utilisés pour produire le gradient thermique. La stabilité du gradient est assurée par la présence d'isolants disposés dans le four. Cette méthode peut être réalisée sous atmosphère contrôlée, sous vide ou à l'air. D'autre part, un creuset étanche ou l'encapsulation du creuset dans une ampoule étanche peuvent être utilisés afin d'élaborer des composés volatils.

Cette méthode permet de faire croître des cristaux à une vitesse de quelques millimètres par heure. Elle est particulièrement adaptée à la production de cristaux industriels de grande taille.

Le principal inconvénient de cette méthode vient de l'utilisation du creuset qui peut entraîner d'éventuelles contaminations. De plus, le contact direct du matériau avec les parois du creuset lors de la cristallisation peut entraîner un stress dans le cristal qui peut induire un nombre important de dislocations et conduire à l'apparition de fissures.

Cette méthode a été utilisée pour la préparation d'oxydes tels que Y_2O_3 ou $YAlO_3$. Néanmoins, elle est surtout utilisée pour la préparation de cristaux à base de composés volatils : sulfures ($AgGaS_2$, $LiGaS_2$), sélénures ($AgGaSe_2$, $BaGa_4Se_7$), phosphures ($ZnGeP_2$, $CdSiP_2$) ou halogénures (CaF_2 , MgF_2). C'est la méthode de choix pour l'élaboration des cristaux non oxydes utilisés pour la conversion de fréquence dans le moyen infrarouge.

1.5.2 Les méthodes de croissance lentes adaptées aux composés à fusion de type non-congruente

Ces méthodes de croissance sont utilisées lorsque le matériau à élaborer possède une transition de phase à haute température ou a une fusion de type non congruente. Ce sont généralement des méthodes de croissance lentes en solution qui nécessitent l'utilisation d'un solvant ou flux. L'utilisation d'un flux permet notamment d'abaisser la température de fusion du matériau à élaborer ce qui est l'un des principaux avantages de ces méthodes. La croissance s'effectue à partir d'une solution sursaturée qui va conduire à la cristallisation du matériau désiré. Ces méthodes permettent en général d'obtenir des cristaux de très bonne qualité cristalline mais l'utilisation d'un solvant peut parfois induire des contaminations. Les vitesses de croissance sont en général assez lentes, de l'ordre de quelques millimètres par jour. Les différentes méthodes appartenant à cette catégorie sont les méthodes de croissance en solution ou flux (aqueux, organique, inorganique, sels fondus, hydrothermale).

Les matériaux élaborés durant cette thèse ayant une fusion de type congruente, nous n'allons décrire que brièvement les principales méthodes de croissance adaptées aux composés à fusion de type non-congruente.

1.5.2.1 La croissance en flux

Dans cette méthode, le matériau à élaborer, appelé soluté, est mélangé à un solvant, ou flux, qui permet d'abaisser le point de fusion du matériau à élaborer. La principale difficulté de cette méthode réside dans le choix du flux [165] qui doit, à la fois, dissoudre une proportion importante de soluté sans réagir avec lui mais aussi être inerte vis-à-vis du creuset dans lequel a lieu la cristallisation.

Les flux traditionnellement utilisés pour les oxydes sont : les oxydes de baryum, de plomb, de molybdène, de bore, de bismuth ou les fluorures de plomb, d'alcalino-terreux et d'alcalins [171].

La croissance est en général réalisée par trempe d'un germe à la surface d'un bain fondu constitué du mélange flux-soluté. La température du bain doit être parfaitement ajustée afin d'éviter la dissolution du germe ou une nucléation spontanée importante [172]. Un contrôle très précis du refroidissement ($0,1^{\circ}\text{C}\cdot\text{jour}^{-1}$) permet d'élaborer un monocristal en se déplaçant sur le liquidus du diagramme de phase soluté-flux.

Cette méthode est employée pour élaborer des cristaux très utilisés en optique non-linéaire tels que KTiOPO_4 (KTP), LiB_3O_5 (LBO) ou BaB_2O_4 (BBO).

1.5.2.2 La croissance en solution aqueuse

La croissance en solution aqueuse, cas particulier de la croissance en flux, est employée lorsque les cristaux à élaborer sont solubles dans l'eau. L'évaporation contrôlée de l'eau ou un abaissement très lent de la température ($0,01$ à $0,1^{\circ}\text{C}\cdot\text{jour}^{-1}$) permet d'obtenir la sursaturation de la solution et de réaliser la croissance.

Cette technique est notamment utilisée pour réaliser la croissance du KH_2PO_4 (KDP), cristal non-linéaire du projet Laser Mégajoule [173]. De nombreuses études ont permis d'augmenter considérablement la vitesse de croissance de ce cristal ce qui a permis d'obtenir des cristaux de plus de 300 kg en 52 jours (Figure 1.49).

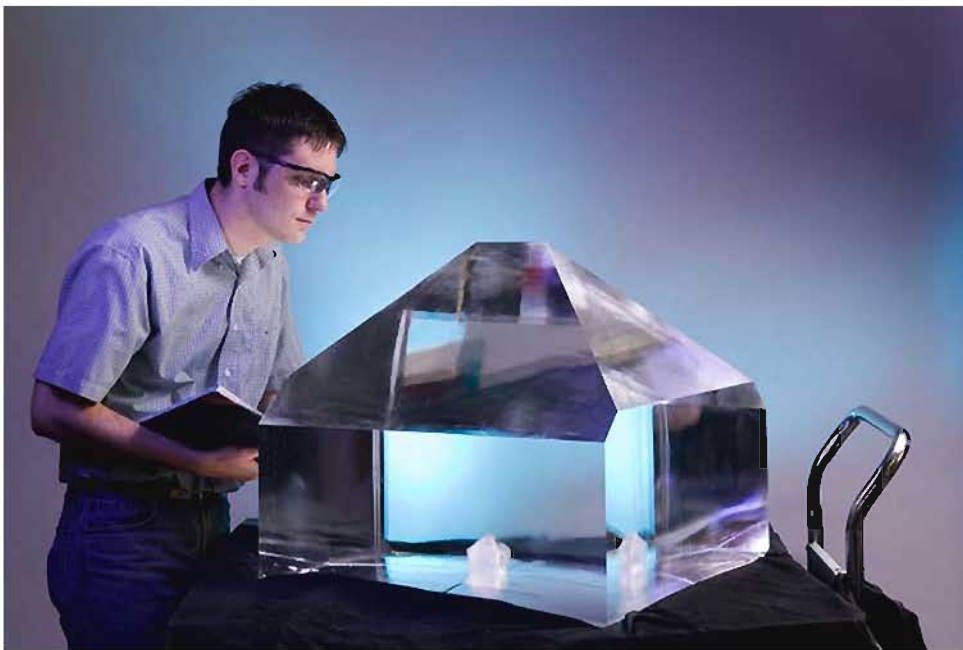


FIGURE 1.49 – Monocristal de KDP élaboré au laboratoire Lawrence Livermore [173].

1.5.2.3 La croissance hydrothermale

La croissance hydrothermale, cas particulier de la croissance en solution aqueuse, consiste à effectuer la cristallisation, sous pression et en solution aqueuse chauffée, de matériaux relativement insolubles dans les conditions ordinaires de pression et de température. La solution et le matériau à cristalliser sont ainsi introduits dans un autoclave fermé hermétiquement qui va être porté à une température nécessaire pour obtenir les conditions de pression/température permettant une dissolution importante du matériau à cristalliser. L'établissement d'un gradient de température combinée à l'utilisation d'un

germe permet l'obtention de monocristaux avec des vitesses de l'ordre du millimètre par jour. L'avantage de cette technique est qu'elle permet la croissance de cristaux de bonnes qualités à des températures relativement basses ($<500^{\circ}\text{C}$). En revanche, les pressions utilisées peuvent être très élevées (\sim milliers de bars).

Cette méthode est utilisée pour la préparation des grenats, des cristaux AlPO_4 , GaPO_4 , émeraudes, TiO_2 , KTiOPO_4 (KTP) et du quartz.

1.5.3 Techniques de structuration périodique des matériaux

Nous avons vu dans la partie 1.4.4 que les cristaux binaires tels que GaAs ou GaP avaient des propriétés intéressantes qui faisaient de ces matériaux des candidats prometteurs pour des applications en optique non-linéaire. En revanche, ces matériaux n'étant pas biréfringents, ils nécessitent une structuration particulière pour être utilisés dans des systèmes basés sur le principe du quasi-accord de phase (QPM). Plusieurs techniques ont ainsi été développées afin de réaliser l'inversion périodique nécessaire à l'obtention du QPM dont nous allons décrire le principe.

1.5.3.1 Retournement de domaine dans les matériaux ferroélectriques

Dans les matériaux de type ferroélectriques, tels que LiNbO_3 (LN) ou KTiOPO_4 (KTP), le retournement se fait par application d'un champ électrique intense à l'aide d'électrodes déposées périodiquement sur la surface du cristal (Figure 1.50) [174,175].

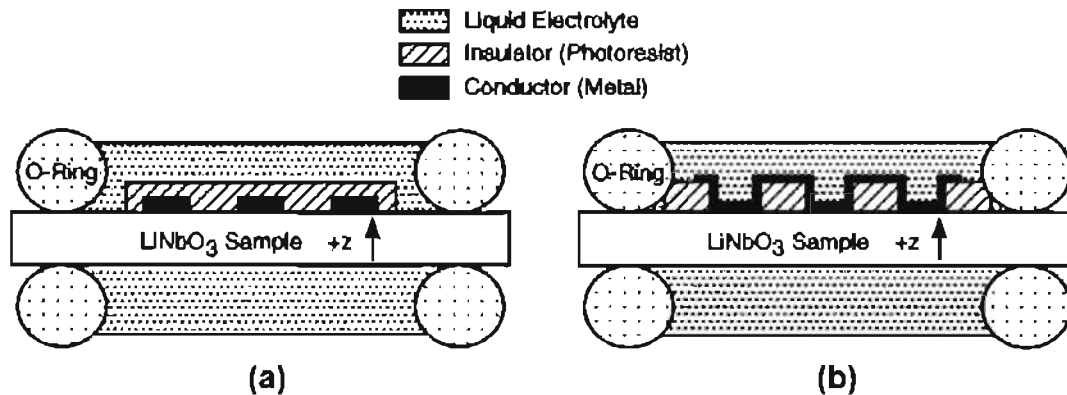


FIGURE 1.50 – Procédé d'inversion de domaines par application d'un champ électrique ; (a) configuration avec isolant au dessus du conducteur ; (b) configuration avec conducteur au dessus de l'isolant. Dans les deux cas, l'électrolyte permet de connecter l'échantillon au circuit et de former un isopotential en surface qui aide à contrôler les champs de frange autour du motif [176].

Ce procédé permet de réaliser des périodes de l'ordre de quelques micromètres (applications UV), à quelques dizaines de micromètres (applications proche-infrarouge et visible), jusqu'à quelques centaines de micromètres (applications moyen-infrarouge). Les électrodes peuvent être fabriquées par un procédé de lithographie. Le retournement de domaine a lieu lorsque la force du champ électrique devient supérieure au champ coercitif (entre 2 et $20 \text{ kV}\cdot\text{mm}^{-1}$ dans le niobiate de lithium). Ceci implique qu'un champ électrique d'une telle

intensité soit appliqué avec précaution de manière à éviter des décharges dans l'air et la destruction du cristal. La qualité du retournement périodique diminue lorsque l'épaisseur du cristal est supérieure à 0,5 mm. D'autre part, il est difficile d'obtenir un retournement périodique d'excellente qualité pour des périodes inférieures à 10 μm .

D'autres méthodes plus marginales ont été utilisées pour réaliser l'inversion de domaines dans des matériaux ferroélectriques. On peut citer la croissance de cristal de LiNbO_3 avec un dopant, l'exodiffusion de Li_2O par traitement thermique, le bombardement électronique ou bien la découpe et le collage de fines lames de façon alternée [177]. La technique la plus couramment employée reste cependant l'inversion périodique par application de champ électrique.

1.5.3.2 Retournement de domaine dans les matériaux non ferroélectriques

Dans les matériaux non ferroélectriques, la technique de retournement de domaine par application de champ électrique ne peut pas être utilisée. De ce fait, d'autres techniques ont été développées afin d'obtenir des domaines orientés utilisables pour réaliser un QPM. La technique de croissance par épitaxie, "High Pressure Vapor Epitaxy" (HPVE), a été développée pour la croissance de matériaux GaAs et GaN constitués de domaines. Celle-ci consiste à utiliser un film mince (wafer) de GaAs, par exemple, qui est soudé par diffusion sur un monocristal de GaAs avec une orientation différente. Ensuite, le wafer est gravé de façon périodique par photolithographie pour laisser le substrat apparaître périodiquement. Pour finir, une croissance par épitaxie est réalisée et les domaines de GaAs croissent avec des domaines inversés périodiquement (Figure 1.51).

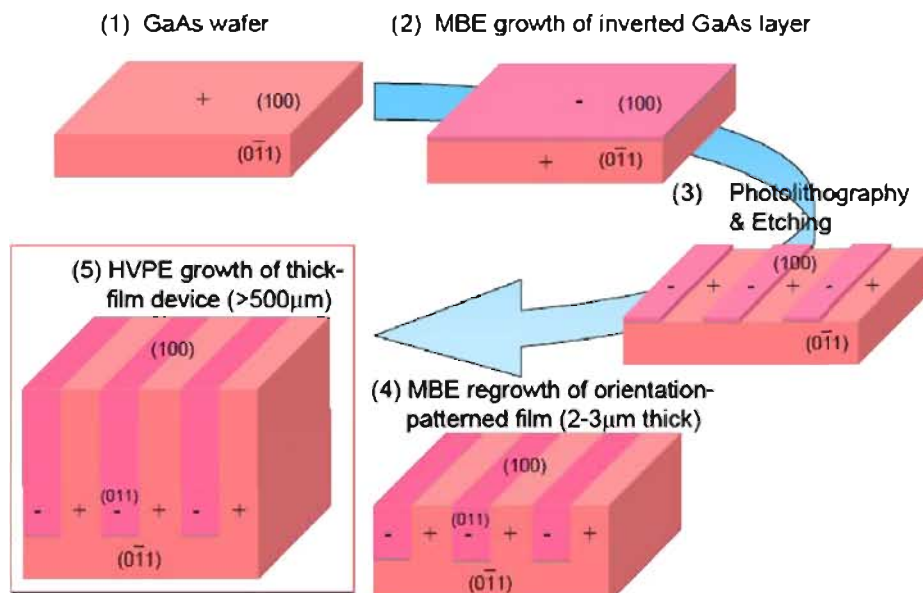


FIGURE 1.51 – Procédé de croissance par HPVE mis au point à l'université de Stanford et utilisé à BAE Systems [178].

1.6 Conclusion

Dans ce chapitre, l'intérêt du domaine du moyen infrarouge et de ses applications à tout d'abord été démontré. Les applications visées par l'ONERA étant les contre-mesures optiques et de détection de composés gazeux à distance, celles-ci ont été particulièrement détaillées. Ces applications nécessitent des sources lasers de forte puissance et accordables en fréquences ce qui désigne les oscillateurs paramétrique optiques (OPO) comme l'une des technologie de choix. Le principe de ces sources paramétriques a été décrit mettant en évidence l'importance du choix d'un cristal non-linéaire adapté aux applications visées. Un état de l'art des cristaux non-linéaires utilisés pour la conversion de fréquence dans le moyen infrarouge ainsi que les différentes techniques d'élaboration de ces cristaux ont été présentés. Pour finir, l'intérêt de l'utilisation d'AgGaGeS₄ pour les applications visées a été souligné. Le chapitre suivant sera ainsi consacré à l'étude de ce matériau.

Chapitre 2

Elaboration d'AgGaGeS₄ : Synthèse chimique et croissance cristalline

Objectifs

AgGaGeS₄ est un candidat prometteur pour la génération d'impulsions laser dans le domaine du moyen infrarouge (partie 1.4). Les applications visées nécessitent l'utilisation de systèmes optiques de conversion de fréquence, de type OPO, qui requièrent l'emploi d'un monocristal de haute qualité. L'objectif de cette partie a été d'élaborer des monocristaux d'AgGaGeS₄ afin d'étudier leur efficacité de conversion dans ces systèmes optiques. L'élaboration de ce matériau a nécessité deux étapes : une première étape de synthèse chimique dont le but est de faire réagir à haute température les différents éléments pour obtenir des polycristaux de composition AgGaGeS₄ ; une seconde étape de croissance cristalline dont la finalité est de faire croître un monocristal à partir des polycristaux synthétisés dans la première étape.

2.1 Synthèse chimique d'AgGaGeS₄

La première étape d'élaboration du matériau est une étape de synthèse chimique qui a pour but de synthétiser le matériau sous forme polycristalline à partir des différents éléments : l'argent, le gallium, le germanium et le soufre. Le principe général et la méthode de synthèse chimique utilisées vont être présentés dans un premier temps. Puis, dans un second temps, les différentes étapes du procédé seront décrites en détail et les paramètres clés de cette synthèse seront mis en évidence.

2.1.1 Préparation de la synthèse

Les systèmes optiques de conversion de fréquence nécessitent l'utilisation d'un cristal non-linéaire de grande qualité. En effet, les propriétés optiques d'un cristal sont sensibles à la présence d'impuretés ou de défauts absorbants qui peuvent diminuer de façon importante sa qualité. Dans le but de limiter la présence de contaminants, la synthèse a été réalisée à partir de réactifs de haute pureté (5N ou 7N5 selon les disponibilités/coûts) (Tableau 2.1). Les différents éléments Ag, Ga, Ge et S sont sensibles à l'oxydation et ont donc été manipulés sous forme grossière (granulés de ~3 mm) et sous atmosphère inerte, en boîte à gants, afin d'éviter le contact avec l'air et de conserver leur pureté. La boîte à gants utilisée pour la préparation des réactifs (Figure 2.1) était balayée par un flux

TABLE 2.1 – Tableau indiquant la provenance, la pureté et le coût des réactifs utilisés pour la synthèse d'AgGaGeS₄.

Composés	Fournisseur	Pureté	Coût (euro/g)
Ag	Neyco	5N	~0,64
Ga	Neyco	7N5	~2,6
Ge	ESPI Metals	5N	~6,0
S	Neyco	5N	~1,4

d'argon épuré. L'épuration de ce gaz était assurée par passage en continu sur des sels de cuivre et des zéolites qui ont pour effet de piéger l'oxygène et l'eau respectivement.

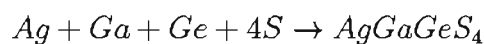
Les réactifs ont ensuite été introduits dans un creuset composé de feuillets de nitrure de bore pyrolitique (p-BN), le nitrure de bore étant un composé inerte vis à vis des différents éléments utilisés pour la synthèse. Le creuset a deux principaux avantages. Il permet, d'une part, d'éviter le contact direct des réactifs avec la paroi du réacteur afin de prévenir d'éventuelles réactions qui pourraient engendrer des contaminations. D'autre part, certains matériaux, comme AgGaS₂, ont des coefficients de dilatation anisotropes. Ainsi, le refroidissement direct du matériau au contact des parois du réacteur peut entraîner des fissures voire la rupture de celui-ci ce qui peut être évité par l'utilisation d'un creuset. Dans ce cas, c'est le creuset qui peut se fissurer ce qui est moins critique.

Puis, ce creuset a été placé dans une ampoule en quartz de très haute pureté (qualité semi-conducteurs). La pureté du quartz utilisé permet de limiter d'éventuelles contaminations qui pourraient provenir de l'ampoule. Ces ampoules ont été fabriquées sur mesure, selon nos spécifications, par la société Multi-lab [179]. Elles ont été fournies empaquetées sous argon et ouvertes dans la boîte à gants afin d'éviter toute contamination par l'air. Afin de pouvoir sortir le réacteur en quartz de la boîte à gants sans contaminer le contenant avec l'air extérieur, un bouchon sur mesure a été utilisé. Ce bouchon a été élaboré en collaboration avec le bureau d'étude du département matériaux et structures composites (DMSC) de l'ONERA.

Les différents réactifs utilisés étant volatils, notamment le soufre, le réacteur a été scellé afin d'éviter la perte des éléments par vaporisation durant la synthèse. Pour cela, l'ampoule a tout d'abord été mise sous vide secondaire (10⁻⁴ mbar) pendant 1 h afin d'éliminer les éventuelles traces d'air et d'eau. L'ampoule a ensuite été scellée par nos soins à l'aide d'un chalumeau composé d'une flamme hydrogène/oxygène (Figure 2.1-b). Après cette étape, le volume interne du réacteur était d'environ 200 ml. Pour finir, après refroidissement, l'ampoule a été placée dans le four de synthèse.

2.1.2 Synthèse en four double zone : Principe et Méthode

La réaction de synthèse consiste à faire réagir les différents éléments au dessus de leur température de fusion selon la réaction :



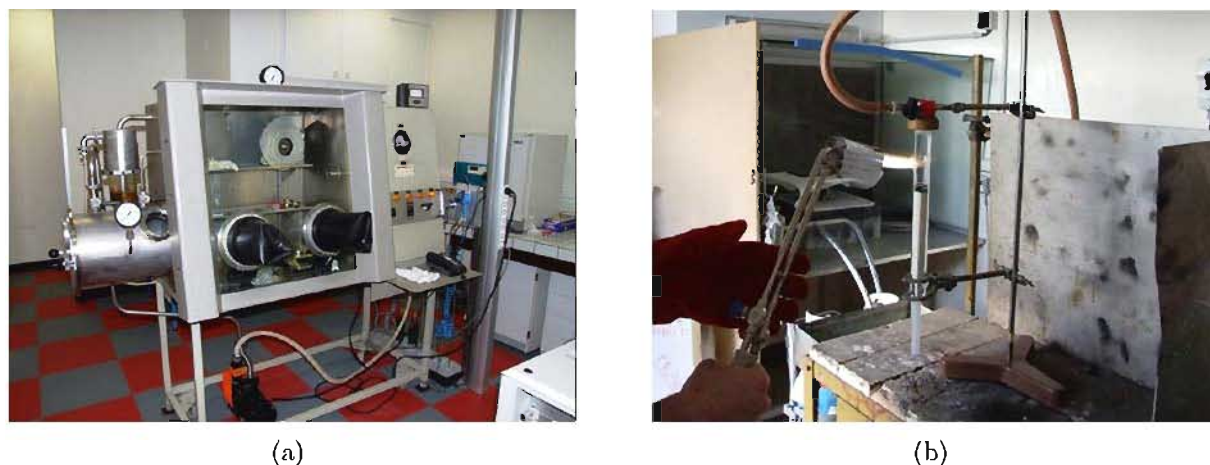


FIGURE 2.1 – Photographies de la boîte à gants (a) et de la soudure d'une ampoule de synthèse (b).

Le composé AgGaGeS₄ a une température de fusion de $845 \pm 10^\circ\text{C}$ d'après les travaux de Badikov et al [143]. La synthèse a ainsi été réalisée à environ 100°C au dessus de cette température afin d'assurer la fusion des différents constituants, de promouvoir leur mélange et de favoriser une cinétique rapide.

Néanmoins, ce mélange réactionnel est constitué d'éléments volatils, notamment le soufre. En effet, on peut voir sur la Figure 2.2 que la pression de vapeur saturante de ce composé est d'environ 100 bar à 900°C . La synthèse ayant lieu dans un réacteur fermé, cette forte pression de vapeur peut entraîner son explosion. On peut calculer la résistance maximale à la pression du réacteur d'après la formule suivante [180] :

$$S = \frac{pr}{t} \quad (2.1)$$

avec

- S coefficient de résistance maximale du quartz à température ambiante donné par le fournisseur avec un facteur de sécurité (7 pour 1); $S = 7 \times 10^6$ Pa;
- p pression interne (Pa);
- r rayon interne du tube (mm);
- t épaisseur du tube (mm).

Cette formule permet d'estimer, à température ambiante, la pression maximale qui peut être appliquée sur les parois internes d'un tube en quartz avant rupture. Compte tenu de l'épaisseur de l'ampoule ($e = 3,5$ mm), du rayon interne ($r = 14$ mm) et de la résistance maximale du quartz avant rupture ($S = 7.10^6$ Pa), la pression interne maximale que peut supporter le réacteur est d'environ 18 bar à température ambiante. Cette résistance maximale devant être encore plus faible dans les conditions de synthèse du fait de la température. La forte pression de vapeur de soufre peut donc entraîner l'explosion du réacteur durant la synthèse ce qui a nécessité de prendre des précautions particulières afin de pouvoir effectuer cette expérience.

Ainsi, afin de protéger les opérateurs et le laboratoire vis-à-vis des risques d'explosion, le four de synthèse a été confiné dans un autoclave en acier inoxydable (Figure 2.3). Cet autoclave est refroidi par circulation d'eau et son ouverture/fermeture est contrôlée via un vérin pneumatique piloté par ordinateur. Ce système, parfaitement étanche, permet par ailleurs l'introduction d'un gaz dans l'enceinte de l'autoclave. Ceci nous a permis

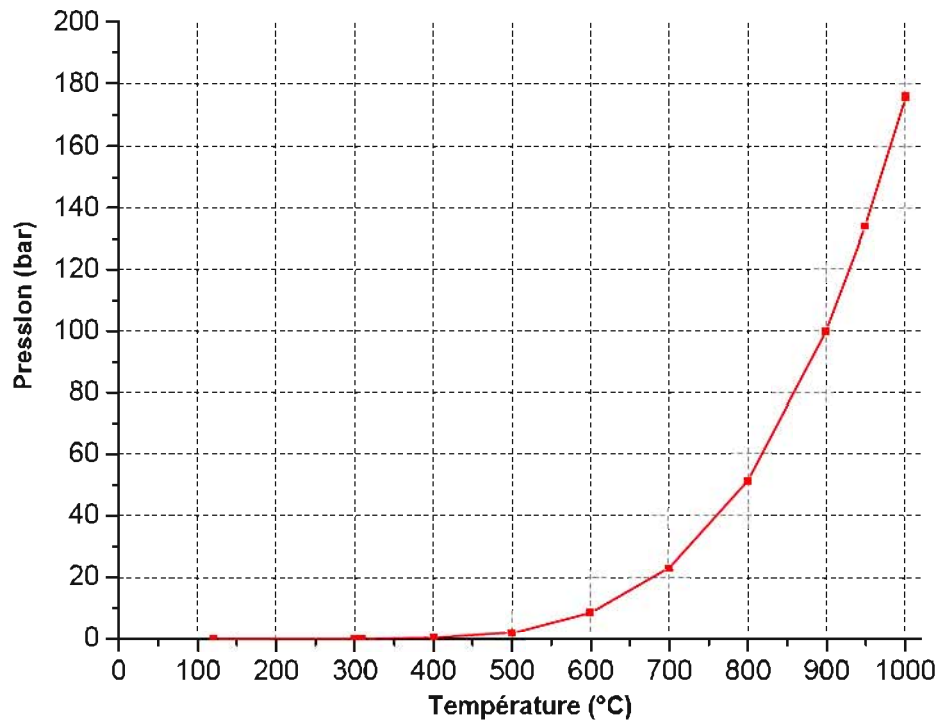


FIGURE 2.2 – Variation de la pression de vapeur saturante du soufre en fonction de la température [181].



FIGURE 2.3 – Photographie du four de synthèse confiné dans un autoclave en inox.

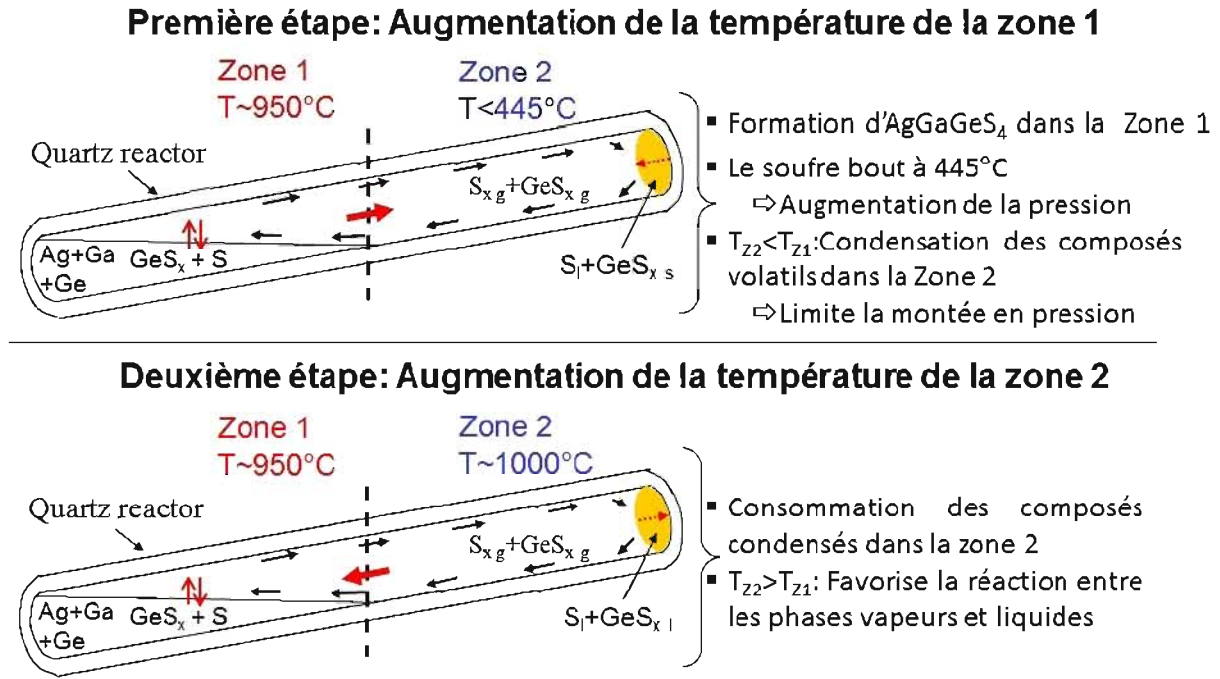


FIGURE 2.4 – Schéma de principe de la méthode de synthèse en four double zone.

d'envisager de limiter les risques d'explosions en introduisant une quantité de gaz compensant la pression intérieure du réacteur en quartz. Néanmoins, il est difficile d'évaluer, en temps réel, les variations de pression au cours du procédé. C'est pour cela que nous avons mis au point un dispositif dont nous décrivons le principe dans le chapitre 3.1. Pour la synthèse d'AgGaGeS₄, ce dispositif n'étant pas opérationnel, nous avons utilisé la méthode conventionnelle dite à "température double-zone". Cette méthode est couramment utilisée dans la littérature pour la préparation de polycristaux de matériaux volatils tels que AgGaS₂ [3] ou ZnGeP₂ [4, 182]. Elle permet de faire réagir les différents éléments, à haute température, tout en limitant les risques d'explosion. Cette méthode comporte deux étapes, schématisées sur la Figure 2.4. Dans la première étape, la température est augmentée uniquement dans la partie basse du four (zone 1). C'est dans cette zone qu'a lieu la réaction chimique hétérogène entre les différents constituants présents sous forme liquide, solide ou gazeuse. Les composés volatils se condensent en partie dans la zone haute de l'ampoule, qui est plus froide, ce qui a pour effet de limiter l'augmentation de pression (Figure 2.4). Une fois la majeure partie des volatils consommée (environ 12 h), la température de la zone haute est augmentée afin de consommer les réactifs qui étaient condensés dans cette partie. Après plusieurs heures de réaction, l'ampoule est refroidie jusqu'à température ambiante et les polycristaux sont récupérés en brisant le réacteur.

Pour pouvoir être utilisée, cette méthode a nécessité l'emploi d'un four possédant deux zones de températures modulables de façon indépendante. Le four de synthèse utilisé lors de cette thèse a été mis au point à l'Onera entre 2009 et 2011 [3]. Il a une géométrie cylindrique creuse et est composé de quatre résistances chauffantes enrobées dans de la céramique. La température des différentes résistances peut être contrôlée de façon indépendante ce qui permet de fixer localement la température des différentes zones du four et d'obtenir les deux zones de température nécessaires à la réalisation de la synthèse. Le four est équipé d'un moteur qui permet de faire tourner le réacteur en quartz afin d'homo-

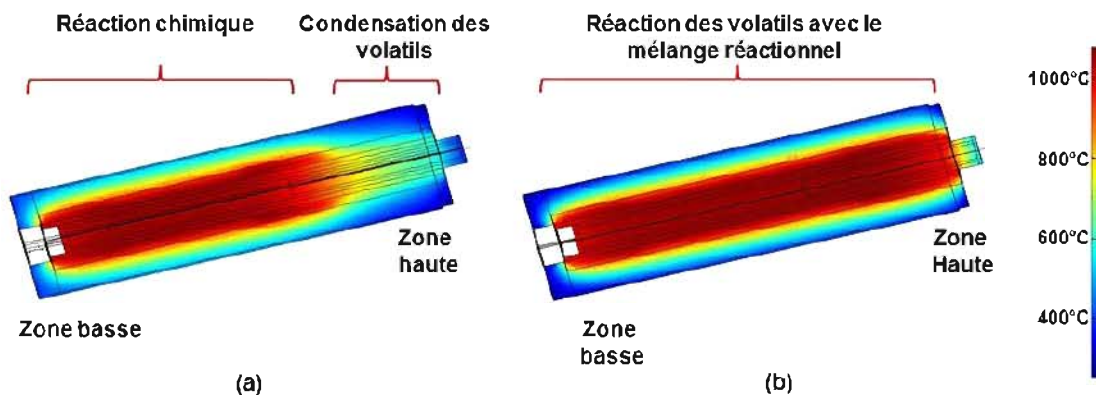


FIGURE 2.5 – Simulations par éléments finis du profil thermique du four dans la première (a) et la seconde (b) étape du procédé.

générer le mélange au cours du procédé (de 1 à 20 tours.min⁻¹). Il est incliné de 15° par rapport à l'horizontale. Cette inclinaison est un bon compromis qui permet d'avoir une surface de réaction entre le mélange liquide et la phase gazeuse plus importante que si le four était placé à la verticale. En effet, en négligeant l'effet de l'agitation sur la géométrie de l'interface liquide/gaz, si le four était en configuration verticale, la surface de réaction entre les phases liquide et gazeuse correspondrait à la surface définie par le rayon du creuset (13 mm), soit environ 5 cm². Placer le four de façon horizontale permettrait d'avoir la surface d'échange la plus importante mais cette configuration n'est pas possible car les réactifs liquides occuperaient toute la largeur du four ce qui empêcherait la condensation des volatils dans la zone froide. Une inclinaison de 15° a permis d'avoir une surface d'échange d'environ 8 cm² à l'interface liquide/gaz.

Des simulations par éléments finis via le logiciel COMSOL Multiphysics ont été réalisées afin de dimensionner le four et d'obtenir des profils de température compatibles avec la méthode à mettre en œuvre. Ces simulations ont permis de modéliser les échanges thermiques qui ont lieu à l'intérieur du four en prenant en compte sa géométrie, les matériaux utilisés et la puissance des résistances. Un résultat de ces simulations est présenté sur la Figure 2.5.

Compte tenu de l'expérience acquise au laboratoire concernant la synthèse des composés AgGaS₂ et ZnGeP₂, la méthode de synthèse utilisée pour la préparation d'AgGaGeS₄ a été la suivante.

Dans la première étape du procédé (Figure 2.5(a)), la température de la zone basse a été augmentée rapidement, à 5°C.min⁻¹, jusqu'à la température de fusion du soufre (445°C). A partir de cette température, la pression de vapeur du soufre augmente rapidement avec la température ce qui entraîne des risques d'explosion du réacteur (Figure 2.2). La température de la zone basse a donc été augmentée lentement jusqu'à la température maximale (950°C). D'après les résultats obtenus lors de la précédente étude concernant la synthèse chimique du composé AgGaS₂, une vitesse de chauffe de 0,2°C.min⁻¹ semble être un bon compromis qui permet de réaliser la synthèse dans un délai acceptable tout en limitant les risques d'explosion. Cette vitesse permet une condensation progressive des vapeurs de soufre dans la partie supérieure, plus froide, de l'ampoule (2.5-a) et ainsi de limiter l'augmentation de la pression partielle du soufre et autres composés volatils. La

température maximale a été fixée à 1000°C, environ 150°C au dessus du point de fusion d'AgGaGeS₄, ce qui a permis d'assurer une fusion des différents constituants et de promouvoir l'homogénéisation du mélange.

Dans la seconde étape (Figure 2.5(b)), la température de la zone haute a été augmentée lentement, à 0,2°C.min⁻¹, jusqu'à environ 1000°C. Cette augmentation progressive de la température a permis de faire réagir progressivement le soufre condensé sur les parois de l'ampoule avec le mélange réactionnel tout en limitant les risques d'explosion. En effet, une augmentation brutale de température dans cette zone peut entraîner la vaporisation d'une quantité importante de soufre et conduire à une augmentation brutale de la pression. Le mélange a ensuite été maintenu 24 h à cette température afin d'assurer une réaction efficace entre les différents éléments. Pour finir, le mélange a été refroidi à 5°C.min⁻¹ jusqu'à la température ambiante et les polycristaux ont été récupérés en brisant le réacteur.

2.1.3 Premiers résultats

Les premières synthèses ont été réalisées à partir des différents éléments introduits en proportions stœchiométriques pour une masse totale d'environ 50 g. La réaction a été effectuée selon le procédé décrit dans la partie 2.1.2. A l'issue de la synthèse, les lingots récupérés étaient de couleur grise avec la présence d'une couche de couleur jaune à leur surface (Figure 2.6-a). On a noté une perte de masse correspondant à environ 10-15% de la quantité initiale de réactifs introduits, due à la condensation de composés aux extrémités de l'ampoule (Figure 2.6-b). En effet, il y a eu condensation de composés dans la partie haute de l'ampoule ainsi que dans la partie basse, entre le quartz et le creuset.

Des analyses par diffraction des rayons X ont été réalisées dans le but d'identifier la composition des lingots. Elles ont été réalisées à partir d'un diffractomètre PANalytical X'pert Pro opérant à la longueur d'onde Cu K_α (1,54182 Å). Cet appareil est équipé d'un monochromateur Ge (1 1 1) et d'un détecteur linéaire PixCell. Les échantillons ont été broyés sous forme de poudre en utilisant un mortier en agate juste avant la mesure afin de limiter les risques d'oxydation. Les diagrammes ont été enregistrés entre les positions $2\theta = 10^\circ$ -60° à une vitesse de 0,05°.s⁻¹.

Un des diffractogrammes obtenus à l'issue de l'analyse de la phase grise est présenté sur la Figure 2.7. Celui-ci indique la présence de plusieurs phases, dont AgGaGeS₄ qui est



FIGURE 2.6 – Photographies d'un des lingots (a) obtenu à l'issue des premières synthèses et des produits condensés dans les parties haute et basse de l'ampoule (b).

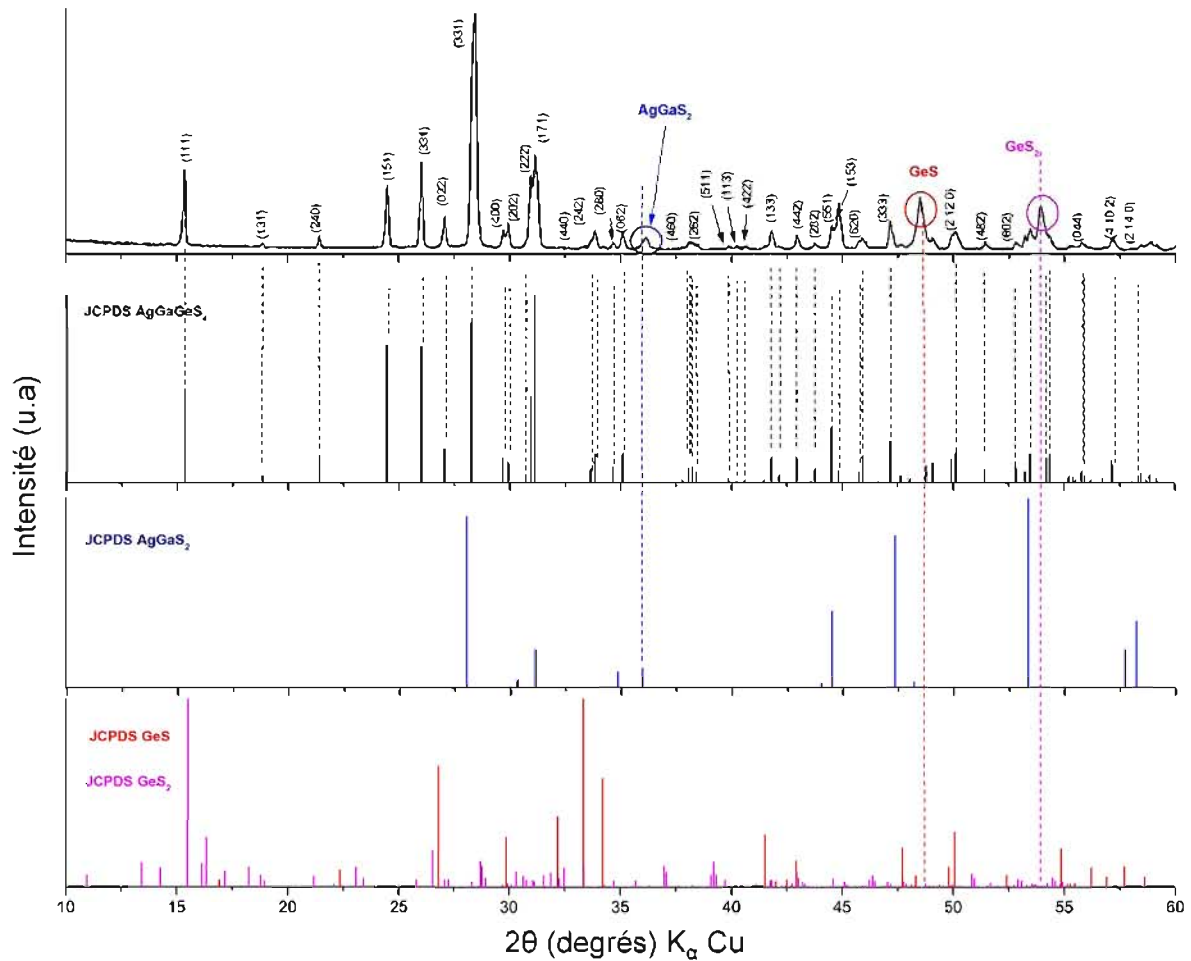


FIGURE 2.7 – Diagramme de DRX d'un des lingot polycristallins obtenus dans la partie 2.1.3 avec indexation des raies correspondant aux plans du composé AgGaGeS₄ ; JCPDS des composés AgGaGeS₄ (72-1912), AgGaS₂ (250351), GeS₂ (710366) et GeS ((710306)).



FIGURE 2.8 – Cliché de MEB réalisé sur une coupe du lingot, les phases AgGaGeS₄ et AgGaS₂ ont été identifiées par analyses EDS ; Composition globale AgGaS₂:GeS₂ (53:47) d'après analyses EDS.

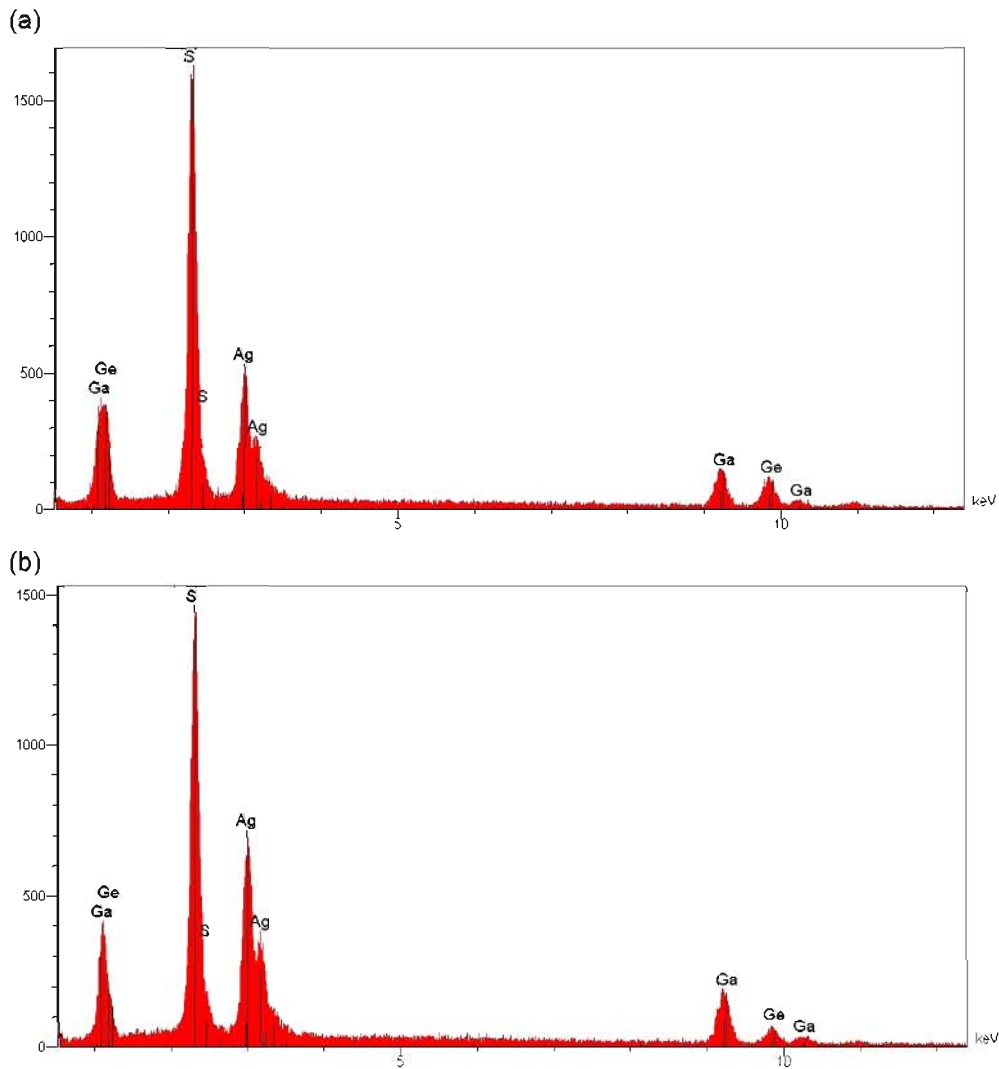


FIGURE 2.9 – Analyse EDS des phases foncées (a) et claires (b) de l'échantillon ; Composition approximative en % atomique de la phase foncée (S:56%, Ga:16%, Ge:15%, Ag:13%) ; Composition approximative en pourcentage atomique de la phase claire (S:52%, Ga:20%, Ge:8%, Ag:19%).

majoritaire. Les autres phases identifiées sont AgGaS₂, GeS₂ et GeS. Les pics caractéristiques de ces différentes phases (données JCPDS) sont rapportés sur la Figure 2.7.

Il faut par ailleurs souligner que plusieurs pics caractéristiques de ces différentes phases sont superposés ce qui rend délicat l'interprétation des diagrammes.

Des analyses complémentaires ont ainsi été effectuées dans le but de confirmer les résultats obtenus en DRX. Pour cela, des analyses par MEB/EDS (Microscope Electronique à Balayage/Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy) ont été réalisées afin d'étudier la microstructure de l'échantillon et de déterminer les phases en présence. Un microscope électronique à balayage de marque ZEISS DSM962 a été utilisé pour les différentes caractérisations. Des analyses EDS ont été réalisées à 15 kV sans échantillon de référence conduisant à une précision de $\pm 3\%$ sur les pourcentages atomiques obtenus calculés. Le cliché de MEB, visible sur la Figure 2.8, a été réalisé sur une coupe du lingot. Celui-ci a révélé la présence de deux phases : une phase grise majoritaire et une phase plus claire.

La composition de ces deux phases a été déterminée par analyses EDS dont les résultats sont visibles sur la Figure 2.9. Quatre éléments ont ainsi été identifiés : l'argent, le gallium, le germanium et le soufre. La proportion respective de chaque élément, compte tenu de la limite de précision de l'analyse, a indiqué que la phase sombre avait pour composition AgGaGeS₄. La phase claire a été identifiée comme étant AgGaS₂. Cependant, une faible proportion de germanium a été détectée dans cette phase (Figure 2.9). Deux hypothèses permettent d'expliquer ce résultat. D'une part, la détection du germanium peut provenir du débordement du faisceau d'analyse sur la phase foncée contenant du germanium. D'autre part, elle peut être due à la solubilisation d'une partie du germanium dans cette phase qui est permise d'après le diagramme de phase d'AgGaGeS₄ (Figure 2.10). En effet, la limite de solubilité du germanium est de 0,47 d'après le diagramme de phase (32/48), ce qui concorde avec le pourcentage atomique et la solubilité de 0,4 (8/20) rapportée en EDS.

Par ailleurs, la phase jaune présente à la surface du lingot a aussi été analysée par DRX (Figure 2.11). Les pics de diffraction observés coïncidaient parfaitement avec les pics caractéristiques du sulfure de germanium (GeS₂) rapportés par la fiche JCPDS 71-0366.

D'autre part, les composés condensés dans les parties haute et basse de l'ampoule avaient respectivement pour masses 6 g et 0,6 g. L'analyse de ces composés par DRX a permis d'identifier la phase GeS₂ (Figure 2.11).

Pour expliquer les résultats obtenus à l'issue de ces différentes synthèses, il faut se rapporter au diagramme de phase du composé AgGaGeS₄ (Figure 2.10). En effet, sur ce diagramme proposé par Olekseyuk et al. [158], la zone de formation de la phase AgGaGeS₄ est située entre 48 et 55%mol de GeS₂. Un défaut de GeS₂ dans le mélange réactionnel, supérieur à 2%, entraîne donc la formation du mélange des phases AgGaGeS₄ et AgGaS₂. Dans notre cas, la quantité de réactifs n'ayant pas réagi avec le mélange réactionnel était d'environ 6 g de GeS₂ si l'on considère les composés condensés aux extrémités de l'ampoule. A cette quantité, vient s'ajouter le GeS₂ présent à la surface du lingot qui n'a pas réagi avec le mélange, dont la proportion exacte est difficile à déterminer. Néanmoins, en considérant uniquement les 6 g de GeS₂ condensés aux extrémités de l'ampoule, cette masse représente environ 30% molaire de la quantité initiale de GeS₂ introduite. La condensation du sulfure de germanium aux extrémités de l'ampoule a donc entraîné une forte variation de composition dans le mélange réactionnel qui a déplacé l'équilibre vers la zone de formation du mélange des phases AgGaGeS₄ et AgGaS₂.

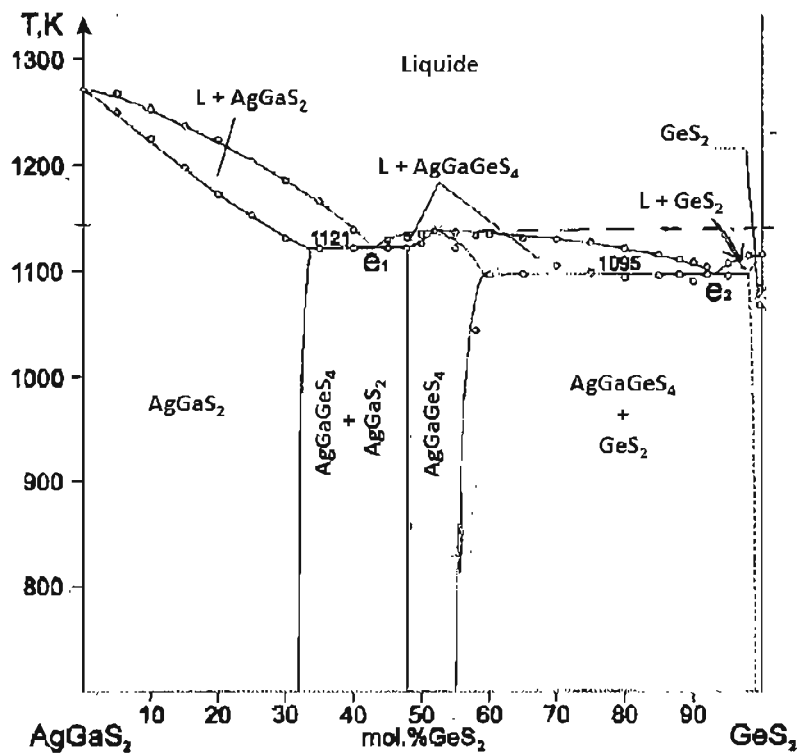


FIGURE 2.10 – Diagramme de phase du composé AgGaGeS₄ [158].

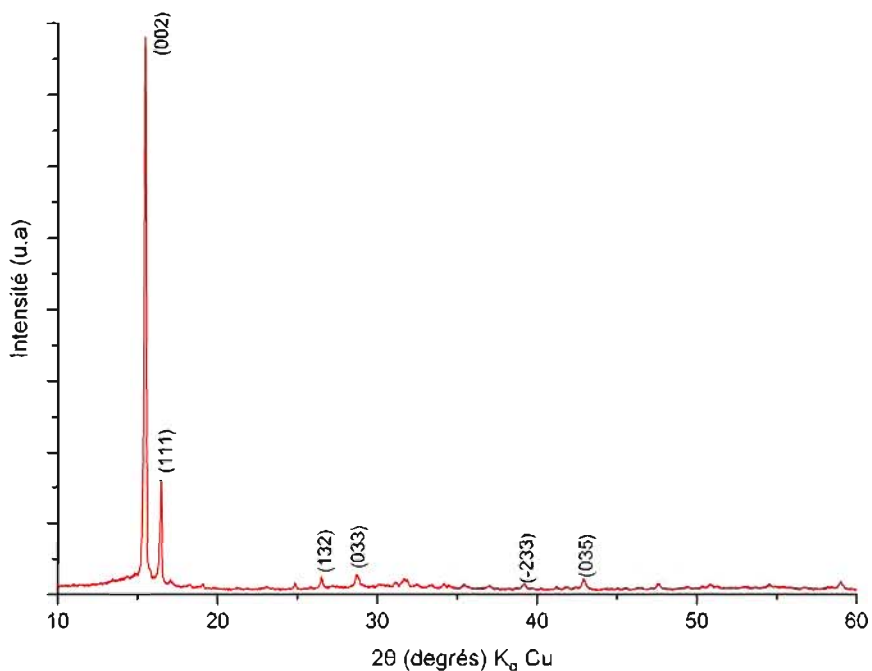


FIGURE 2.11 – Diagramme de DRX des produits condensés à la surface du lingot et aux extrémités du réacteur présentant les réflexions caractéristiques de la phase GeS₂ (JCPDS 01-071-0366).

En conclusion, la volatilité du GeS₂ a un fort impact sur la stœchiométrie du mélange. Le contrôle de cette volatilité est donc un facteur clé à maîtriser pour synthétiser uniquement la phase AgGaGeS₄. Dans le but d'améliorer le procédé de synthèse, nous avons étudié la variation de la pression de vapeur du GeS₂ en fonction de la température.

2.1.4 Étude de la variation de la pression de vapeur du GeS₂ en fonction de la température

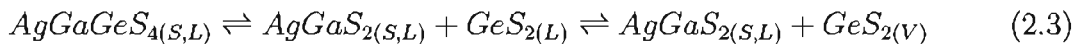
Les résultats obtenus lors des synthèses précédentes ont mis en évidence l'intérêt d'étudier la variation de la pression de vapeur du GeS₂ au cours du procédé. En effet, la vaporisation de ce composé a eu un fort impact sur la composition du mélange, il a donc paru indispensable de contrôler ce paramètre pour synthétiser uniquement la phase AgGaGeS₄. La pression de vapeur saturante correspond à la pression pour laquelle, dans un système fermé, la phase gazeuse d'une substance est en équilibre avec sa phase liquide (ou solide) à une température donnée. Plus une substance possède une pression de vapeur saturante élevée, plus celle-ci est dite volatile. Dans le cas d'un corps pur, la pression de vapeur d'une substance ne dépend que de la température et augmente avec celle-ci suivant la relation de Clausius-Clapeyron (pour une transition de phase du premier ordre) :

$$\frac{dP}{dT} = \frac{L}{T\Delta V} \quad (2.2)$$

avec

- ΔV la variation du volume molaire au cours du changement de phase ;
- L la chaleur latente du changement d'état ;
- P la pression du gaz ;
- T la température.

Ainsi, nous avons voulu étudier la variation de pression de vapeur de GeS₂ au dessus du mélange réactionnel. A ce propos, la décomposition d'AgGaGeS₄ suit la réaction :



D'autre part, au dessus de 627°C, GeS₂ se dissocie en GeS et S_x [157]. Néanmoins, pour simplifier la discussion, nous nous référerons au GeS₂ plutôt qu'aux espèces GeS et S_x.

Les simulations ont été effectuées en référence à la deuxième partie de l'équation 2.3. Le logiciel HSC Chemistry a été utilisé pour simuler la variation de pression du GeS₂ en fonction de la température et des espèces en présence. Les conditions de température et la proportion des différents éléments ont été entrées comme conditions initiales. A partir de ces données, le logiciel a permis de déterminer quelles étaient les espèces gazeuses en équilibre avec les espèces condensées.

D'après les résultats visibles sur la figure 2.12, la pression de vapeur du GeS₂ augmente rapidement à partir de 700 °C. En effet, celle-ci est d'environ 0,6 bar aux alentours du point de fusion d'AgGaGeS₄ (845°C) et de 3 bar à la température de synthèse 950°C. Il est intéressant de noter que les simulations obtenues sont en accord avec les données expérimentales rapportées par Vasileva et al. [157].

Compte tenu des conditions de synthèse, c'est-à-dire avec une ampoule d'environ 200 cm³ et 50 g de réactifs (18 g de GeS₂), 0,7 bar à 845°C et 3 bar à 950°C correspondent à environ 1 et 5%mol de GeS₂ respectivement. Étant donné l'étroite zone de stabilité de la phase AgGaGeS₄ (Figure 2.10), la variation de la pression de vapeur du

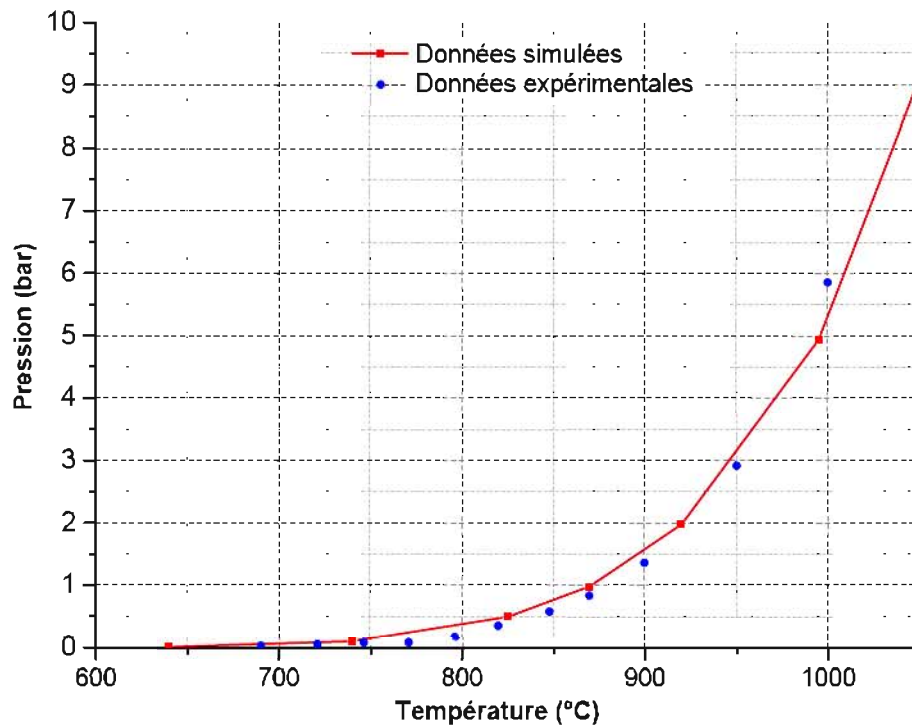


FIGURE 2.12 – Variation de la pression de vapeur de GeS₂ en fonction de la température ; (ligne rouge) données simulées et (points) valeurs expérimentales tirées de [157].

GeS₂ a une influence sur la composition du mélange qui est plus ou moins importante suivant l'écart à la stœchiométrie observé. En effet, dans le cas d'une variation de composition inférieure à 2%mol de GeS₂ par rapport à la stœchiométrie, la composition du mélange est maintenue dans la zone de formation de la phase pure AgGaGeS₄. Cependant, cette perte de GeS₂ peut induire la présence de défauts structuraux tels que des lacunes de germanium ou de soufre dans le composé final. En revanche, une variation de composition supérieure à 2%mol de GeS₂ (par rapport à la stœchiométrie) déplace l'équilibre vers la zone de formation du mélange des phases AgGaGeS₄ + AgGaS₂ (Figure 2.10). Ceci a pour conséquence la co-cristallisation des deux phases, rendant le lingot inexploitable pour les applications optiques visées.

2.1.5 Amélioration du procédé : limitation de l'écart à la stœchiométrie induit par la vaporisation du GeS₂

2.1.5.1 Limitation de la présence de points froids

Notre démarche a consisté, dans un premier temps, à essayer de consommer entièrement les réactifs condensés aux extrémités de l'ampoule afin de limiter la déviation par rapport à la stœchiométrie dans le mélange réactionnel. Pour cela, nous avons cherché à limiter la présence de points froids qui avaient facilité la condensation des composés volatils aux extrémités froides de l'ampoule (Figure 2.6(b)). La solution envisagée a été d'isoler thermiquement les extrémités du four de synthèse. Néanmoins, la condensation des volatils est une étape nécessaire du procédé qui permet de réduire l'augmentation de pression. Ainsi, une isolation trop importante peut entraîner des explosions. Des simula-



FIGURE 2.13 – Photographie d'un lingot obtenu à l'issue des synthèses effectuées dans la partie 2.1.5.1.

tions par éléments finis ont permis de dimensionner cette isolation qui devait satisfaire deux critères : (i) permettre la condensation des sulfures lors de la première étape du procédé (Figure 2.4) (ii) permettre la consommation des composés condensés aux extrémités de l'ampoule dans la deuxième étape du procédé (Figure 2.4). Les parties hautes et basses du four ont ainsi été calorifugées en utilisant de la laine d'alumine.

Afin d'évaluer l'efficacité de l'isolation thermique, de nouvelles synthèses chimiques ont été réalisées dans les mêmes conditions qu'avant isolation. Les réactions ont été effectuées à partir de 50 g de réactifs introduits en proportions stœchiométriques. En fin de synthèse, la perte de masse observée n'était plus que de 2% alors qu'elle était précédemment de 10-15 % (partie 2.1.2). Cette fois-ci, il n'y avait plus de produits condensés dans la partie haute de l'ampoule. Il restait, cependant, encore des produits condensés dans la partie basse, en dehors de creuset.

Les lingots obtenus avaient une couleur grise avec une couche de couleur jaune à leur surface (Figure 2.13). L'analyse par DRX de la partie grise a permis d'identifier, comme à l'issue de la synthèse précédente, la présence d'un mélange des phases AgGaGeS₄ et AgGaS₂, GeS₂ et GeS. D'autre part, les composés condensés dans la zone basse de l'ampoule et à la surface des lingots ont été identifiés comme étant du GeS₂.

Ce défaut d'environ 1 g de GeS₂ dans le mélange réactionnel correspondait à 4 %mol de GeS₂. Comme précédemment, il a entraîné une déviation par rapport à la stœchiométrie ce qui a conduit à la formation du mélange AgGaGeS₄ et AgGaS₂.

En conclusion, l'isolation de la partie haute du four a permis de diminuer significativement la perte de masse, de 10-15% à 2%. Néanmoins, cette perte de masse induite par la condensation du GeS₂ dans la partie basse de l'ampoule a entraîné la formation du mélange des phases AgGaGeS₄ et AgGaS₂. D'autres modifications du procédé ont donc été envisagées dans le but de synthétiser uniquement la phase AgGaGeS₄. C'est dans cet objectif que nous avons cherché à réduire l'influence de la vaporisation du GeS₂ en optimisant la quantité de réactifs introduite par rapport au volume du réacteur.

2.1.5.2 Influence du rapport volume de l'ampoule sur la quantité de réactifs

Comme nous l'avons vu précédemment, la pression de vapeur saturante d'un composé ne dépend que de la température lorsque les phases liquide (ou solide) et vapeur sont

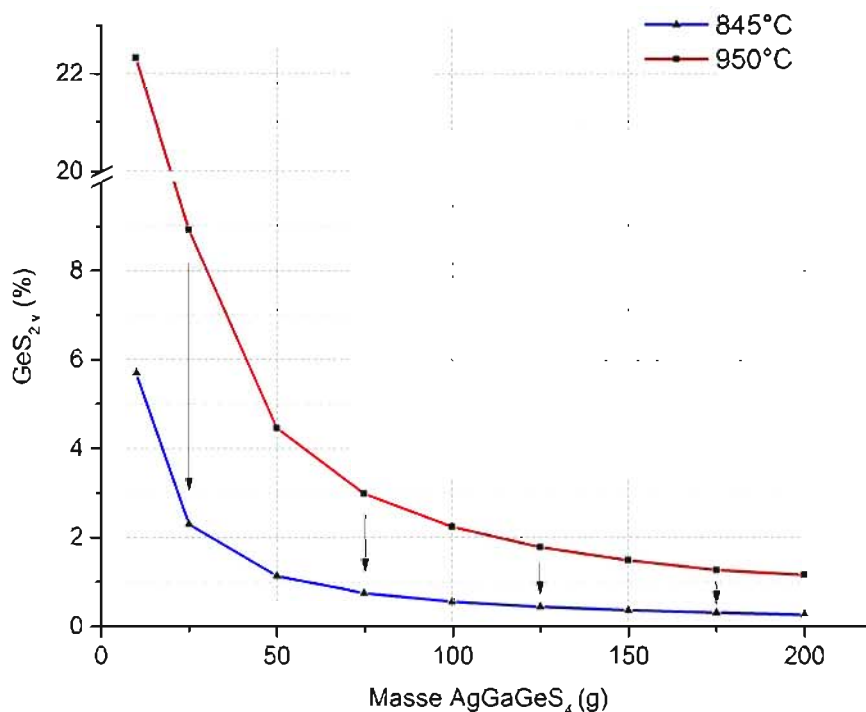


FIGURE 2.14 – Variation du pourcentage de GeS₂ présent en phase vapeur par rapport à la quantité d'AgGaGeS₄ introduite à 845°C et 950°C ; Les flèches représentent le gain avec un refroidissement lent (réactifs en proportions stœchiométriques ; Volume du réacteur = 200 ml).

en équilibre. Il est donc possible de diminuer l'impact de la vaporisation du GeS₂ sur la composition du mélange en : (i) augmentant la quantité de réactifs et/ou (ii) diminuant le volume du réacteur. En effet, pour un volume d'ampoule donné, plus la quantité d'éléments introduite est importante, moins la quantité relative du GeS₂ vaporisée va affecter la composition initiale. Si l'on considère un volume d'ampoule de 200 ml et une température de 845°C, on peut tracer la variation du pourcentage de GeS₂ présent en phase vapeur par rapport à la quantité de réactifs introduits en proportions stœchiométriques (Figure 2.14).

Pour une quantité de 50 g de réactifs de départ, la pression de vapeur calculée du GeS₂ est de 0,7 bar à 845°C (Figure 2.12). Cette pression de vapeur correspond à 0,2 g de GeS₂ représentant 1%mol de la quantité totale de GeS₂ introduite. En revanche, pour le même volume et la même température, si la quantité initiale de réactifs est augmentée, la pression de vapeur de GeS₂ reste identique. Cependant, la quantité de GeS₂ dans la phase vapeur représente un pourcentage molaire de GeS₂ plus faible. Par exemple, pour une quantité initiale d'AgGaGeS₄ de 100 g, 0,2 g de GeS₂ présent dans la phase vapeur représente 0,5%mol de la quantité totale de GeS₂. L'impact de la vaporisation du GeS₂ sur la stœchiométrie du mélange peut donc être diminué en augmentant la quantité de réactifs.

C'est l'une des raisons pour laquelle les cristaux de grande taille, comportant des composés volatils, sont généralement de meilleure qualité que les cristaux de plus petite taille [4, 183, 184].

Par ailleurs, il faut noter qu'un effet similaire peut être obtenu en maintenant la

quantité de réactifs constante mais en diminuant le volume du réacteur. Ainsi, le rapport entre la quantité initiale de réactif et le volume de l'ampoule peut-être optimisé afin de réduire l'impact de la vaporisation du GeS₂ sur la stœchiométrie du mélange. Cependant, cette optimisation doit être réalisée en tenant compte de la méthode de synthèse à mettre en œuvre ainsi que des risques d'explosions. En effet, la méthode de synthèse "double zone" (Figure 2.4) implique d'avoir une séparation entre les zones "basse" et "haute" du four. Une augmentation importante de la masse de réactif peut entraîner un débordement du mélange liquide, présent dans la zone basse, sur la zone haute, ce qui empêcherait de réaliser la réaction. D'autre part, une diminution du volume pourrait limiter la formation d'un point froid nécessaire à la condensation des volatils et ainsi augmenter les risques d'explosions. La méthode de synthèse "double zone" nécessite un gradient de température permettant d'effectuer la réaction chimique dans la partie basse et la condensation des réactifs dans la partie haute du réacteur. Compte tenu du profil thermique de notre four de synthèse, il est donc nécessaire d'avoir une ampoule suffisamment longue (35-40 cm) pour pouvoir avoir deux zones distinctes permettant de réaliser la synthèse. Afin de diminuer de façon significative l'impact de la volatilité du GeS₂ sur la stœchiométrie du mélange, une diminution importante du volume et donc de la longueur du réacteur serait nécessaire. En effet, pour diminuer la proportion de GeS_{2v} d'au moins 30 % (passer de 1,1 à 0,8 % GeS_{2v}), il faudrait diminuer le volume de 200 ml à 150 ml impliquant de diminuer la longueur du réacteur d'environ 10 cm. Compte tenu de la méthode à mettre en œuvre nécessitant la présence de deux zones de température distinctes et de la géométrie du four de synthèse, cette diminution de volume n'a pas pu être mise en œuvre. Ainsi, l'augmentation de la quantité initiale de réactifs a été privilégiée. Une augmentation de la quantité de réactifs de 50 g à 75 g permettait d'envisager une diminution d'environ 30 % de la proportion de GeS₂ présente en phase vapeur.

Cependant, cette modification ne permettait pas de limiter la condensation du GeS₂ dans le volume "mort" de l'ampoule, hors du creuset, observée précédemment. Ainsi, nous avons étudié l'influence d'un autre paramètre : le refroidissement.

2.1.5.3 Influence du refroidissement

Lors des synthèses précédentes, la présence d'un dépôt de GeS₂ a été observée à la surface des lingots (Figure 2.13). Une partie du GeS₂ présent dans la phase vapeur n'avait donc pas réagi avec le mélange. Nous avons vu que cette quantité de GeS₂ présente dans la phase vapeur n'était pas négligeable et pouvait entraîner une variation de la composition au cours de la réaction. Compte tenu du volume de l'ampoule (200 ml) et de la quantité de réactifs introduits (50 g) à la température de synthèse (950°C), la phase vapeur contenait environ 0,9 g de GeS₂ ce qui correspondait à 4,8%mol de la quantité initiale introduite. Nous avons vu précédemment qu'à la température de fusion du matériau (845°C), la proportion de GeS₂ contenue dans la phase vapeur n'était plus que de 1,1%. Il y a donc un écart de 3,7% de la proportion de GeS₂ contenu dans la phase vapeur entre ces deux températures. Un refroidissement "trop rapide" de la température de synthèse jusqu'à la température de cristallisation d'AgGaGeS₄ peut ainsi entraîner un écart à la stœchiométrie, si les 3,7% de GeS₂ présents dans la phase vapeur n'ont pas le temps de réagir avec le mélange liquide (Figure 2.14). La cinétique de la réaction joue donc ici un rôle important. Ce refroidissement doit être suffisamment lent pour permettre la réaction entre le GeS_{2v} et le mélange fondu avant la solidification. Il faut par ailleurs noter que la proportion de GeS₂ contenue dans la phase vapeur au point de fusion (1,1%) peut difficilement réagir avec le mélange une fois celui-ci solidifié. Cette quantité sera donc

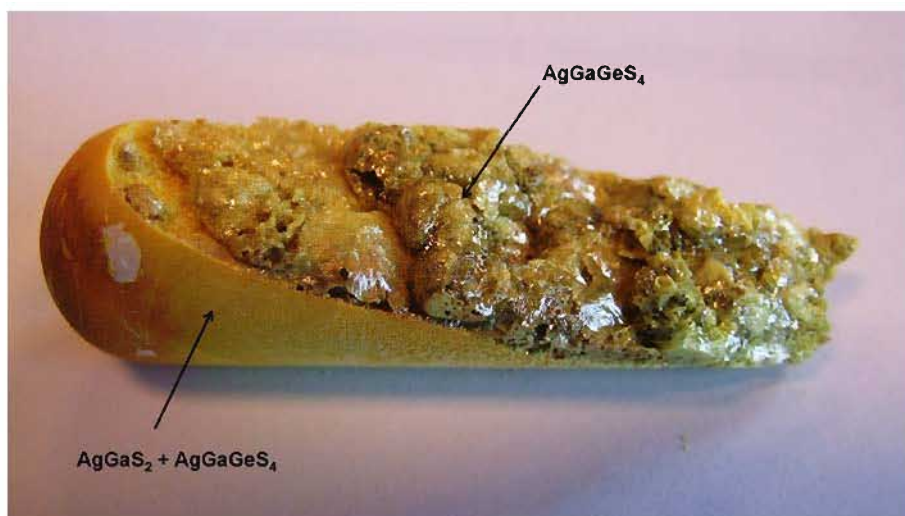


FIGURE 2.15 – Photographie du lingot obtenu après refroidissement à $0,2^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

considérée comme "perdue".

Nous avons donc cherché à faire réagir les 3,7% de GeS₂ contenu dans la phase vapeur avec le mélange liquide. Pour cela, nous avons modifié la vitesse de refroidissement.

Des synthèses chimiques ont donc été réalisées, comme précédemment, à partir de 50 g de réactifs introduits en proportions stœchiométriques dans des ampoules de 200 ml. Néanmoins, contrairement aux synthèses précédentes où la vitesse de refroidissement était de $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, nous avons effectué un refroidissement à $0,2^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Les pertes de masse observées en fin de synthèse étaient d'environ 1%, inférieures à celles obtenus dans la partie précédente (partie 2.1.5.1). Dans le cas du refroidissement à $0,2^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, les lingots obtenus étaient composés visuellement de deux phases (Figure 2.15). La première phase, située à la surface du lingot, avait un aspect cristallisé et une masse correspondant à environ 20% de la masse totale du lingot. La seconde phase majoritaire avait une couleur jaune et ne présentait pas un aspect cristallisé.

Les deux parties du lingot ont été analysées par DRX (Figure 2.16). La phase située en surface du lingot, bien cristallisée, était monophasée et correspondait au composé AgGaGeS₄. En revanche, la phase majoritaire peu cristallisée était polyphasée et constituée d'un mélange des phases AgGaGeS₄, AgGaS₂ et GeS_x.

D'autre part, comme lors des synthèses précédentes, environ 0,6 g de sulfure de germanium (identifié par DRX) a été condensé dans la partie inférieure de l'ampoule (en dehors du creuset). La partie majoritaire du lingot, non directement en contact avec la phase vapeur riche en GeS₂ avait une composition pauvre en GeS₂ ce qui a entraîné la formation du mélange des phases AgGaGeS₄ et AgGaS₂ (GeS₂ <48%mol).

En revanche, 20% de la phase pure AgGaGeS₄ a été obtenu à la surface du lingot. Le refroidissement lent, $0,2^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, a permis la réaction entre le GeS₂ présent en phase vapeur et le mélange réactionnel. La surface du mélange, directement au contact de la vapeur, a été enrichie en GeS₂ ce qui a favorisé la formation d'AgGaGeS₄ (Équation 2.3).

La diminution de la vitesse de refroidissement a permis d'obtenir 20% de la phase pure AgGaGeS₄ en surface du lingot en favorisant la réaction du GeS₂ présent dans la phase vapeur avec le mélange liquide. Néanmoins, ceci n'étant pas suffisant, nous avons cherché à compenser les pertes de GeS₂ dues à la condensation dans la partie basse de l'ampoule et à la quantité de GeS₂ contenue de la phase vapeur au point

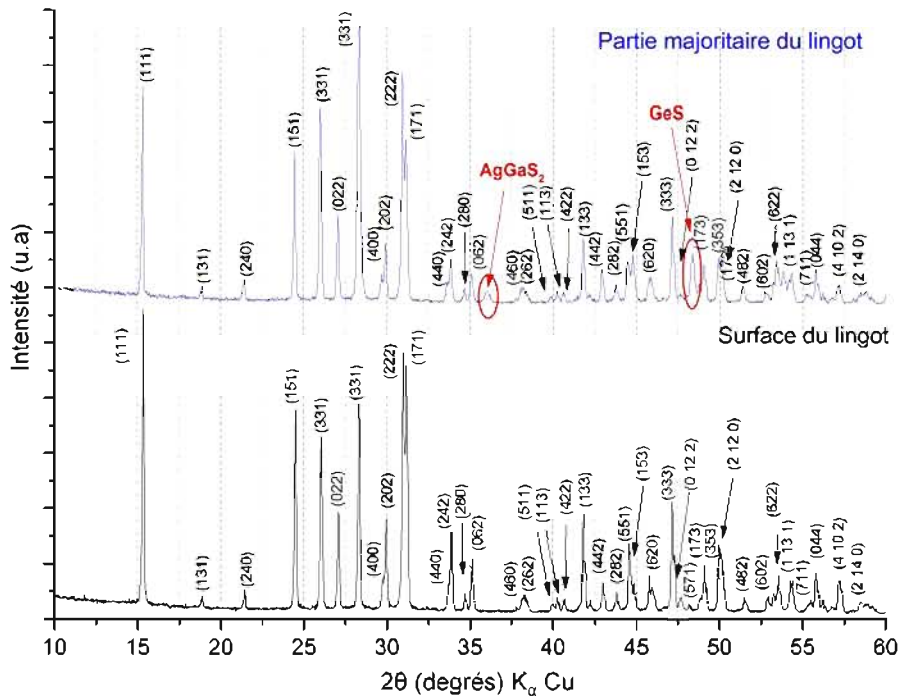


FIGURE 2.16 – Diagrammes de DRX issus de l'analyse du lingot visible sur la Figure 2.15 avec indexation des raies correspondant au composé AgGaGeS₄ (JCPDS 72-1912) ; (haut) Phase jaune non cristallisée, partie majoritaire du lingot ; (bas) Surface du lingot.

de fusion (qui ne peut être intégrée à la réaction).

2.1.5.4 Compensation de la déviation à la stœchiométrie par introduction d'un excès de GeS₂

Nous avons cherché à compenser la déviation à la stœchiométrie induite par la condensation du GeS₂ dans le bas de l'ampoule en introduisant un excès de GeS₂ au début de la synthèse. De nouveaux essais ont été réalisés à partir d'un mélange constitué de 55% de GeS₂ et 45% d'AgGaS₂ pour une quantité totale de réactifs de 50 g introduits dans un réacteur de 200 ml. Compte tenu des résultats obtenus lors des synthèses précédentes (partie 2.1.5.3), le four a été refroidi à 0,2°C.min⁻¹ en fin de synthèse.

Dans de telles conditions, la perte de masse observée en fin de synthèse était de 1,6 g. Les lingots étaient composés de deux parties en proportions équivalentes (Figure 2.17). La partie supérieure du lingot avait une couleur jaune clair et un aspect cristallisé tandis que la partie inférieure du lingot avait une couleur jaune foncée et un aspect peu cristallisé.

Des analyses par DRX ont été effectuées dans le but d'identifier les phases en présence. La partie jaune cristallisée était monophasée et correspondait à AgGaGeS₄. La partie non cristallisée, biphasée, était constituée d'un mélange des phases AgGaGeS₄, AgGaS₂ et GeS_x. Environ 1,6 g de GeS₂, condensé dans la partie inférieure de l'ampoule, a été obtenu. Cette quantité était cependant environ 3 fois supérieure à celle mesurée lors des synthèses précédentes (0,6 g auparavant). Cette perte de masse importante, correspondant à 8 % mol de la quantité totale de GeS₂, a induit une déviation à la stœchiométrie dans le mélange ce qui a conduit à la formation du mélange des phases AgGaGeS₄ et AgGaS₂ dans

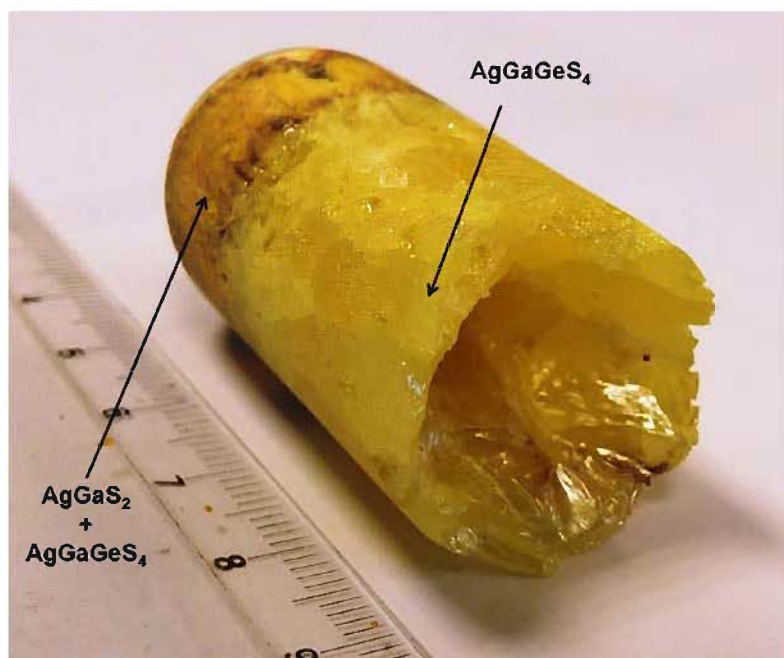


FIGURE 2.17 – Photographie du lingot obtenu après synthèse effectuée avec un excès de GeS₂ (55%).

la partie basse du lingot. En revanche, comme lors de la synthèse précédente, la partie supérieure du lingot, directement au contact avec le GeS₂ présent dans la phase vapeur, a été enrichie en GeS₂ conduisant à la formation de la phase pure AgGaGeS₄ en surface. Cependant, la proportion de phase pure AgGaGeS₄ obtenue lors de cette expérience (50%) a été supérieure à celle obtenue lors de la synthèse précédente (20%). L'ajout de l'excès de GeS₂ a permis d'enrichir de manière plus importante la partie supérieure du lingot en GeS₂ ce qui a conduit à la formation d'une quantité plus élevée d'AgGaGeS₄.

L'ajout d'un excès de GeS₂ a donc permis l'obtention de lingots composés d'une proportion plus importante d'AgGaGeS₄ qu'auparavant. Néanmoins, cet excès s'est retrouvé en grande partie condensé hors du creuset de synthèse. En effet, la présence d'un point froid dans le bas de l'ampoule entraîne la condensation du GeS₂ entre le creuset et le quartz. La condensation est ainsi d'autant plus importante que l'excès de GeS₂ est grand. Par conséquent, cette solution ne semble pas être efficace pour obtenir 100% de la phase AGGS pure. Afin de limiter la déviation à la stœchiométrie dans le mélange, il est donc indispensable de limiter la condensation du GeS₂ en dehors du creuset, comme nous avons commencé à le faire dans la partie 2.1.5.1.

2.1.5.5 Synthèse sans creuset

Nous avons cherché à éliminer le phénomène de condensation du GeS₂ dans le bas de l'ampoule qui, à ce stade, était le principal frein à l'obtention de 100% de la phase pure AgGaGeS₄. On rappelle que cette condensation avait lieu dans la partie basse de l'ampoule, entre la paroi en verre et le creuset en nitrure de bore. La suppression du creuset en nitrure de bore a été envisagée pour éliminer la présence de ce volume "mort" dans le bas de l'ampoule et donc favoriser la réaction entre le GeS₂ et le liquide dans cette partie.



FIGURE 2.18 – Lingot polycristallin d'AgGaGeS₄ obtenu après synthèse chimique sans creuset.

Néanmoins, on rappelle que l'utilisation du creuset a deux principaux avantages. D'une part, il permet de prévenir une éventuelle réaction entre le réacteur en quartz et le mélange réactionnel. D'autre part, il permet de limiter la formation de fissures qui pourraient subvenir lors de la solidification du mélange au contact direct de la paroi en quartz. Par exemple, lors de l'étude concernant le matériau AgGaS₂, la solidification directe de ce matériau au contact des parois de l'ampoule n'était pas envisageable du fait de la dilatation partielle lors du refroidissement qui aurait engendré des fissures. Par conséquent, la suppression du creuset ne semble envisageable que si le mélange ne réagit pas avec le quartz et que la solidification directe d'AgGaGeS₄ sur les parois du creuset n'engendre pas de fissures.

Des essais sans creuset ont donc été réalisés, en introduisant directement les réactifs dans le réacteur. Comme lors des synthèses précédentes, les réactifs ont été introduits en proportions 55% de GeS₂ et 45% d'AgGaS₂ dans un réacteur de 200 ml. Le four a été refroidi à 0,2°C.min⁻¹ en fin de synthèse. A la fin de la réaction, les lingots obtenus (Figure 2.18) n'adhéraient pas aux parois de l'ampoule et ont été démoulés facilement. Aucune trace de réaction entre le quartz et le mélange ni de fissure n'a été observée. Les lingots obtenus étaient entièrement cristallisés et constitués de plusieurs grains centimétriques translucides de couleur sombre. Aucune perte de masse significative n'a été mesurée.

Les analyses par DRX de plusieurs grains ont indiqué la présence d'une seule phase identifiée comme étant AgGaGeS₄ (Figure 2.19). Des analyses par MEB-EDS ont ensuite été effectuées afin de détecter d'éventuelles traces de contaminations pouvant provenir de la réaction entre le mélange et le réacteur en quartz. L'étude de plusieurs coupes de ce lingot a permis d'identifier uniquement la présence des éléments Ag, Ga, Ge et S.

La suppression du creuset a donc permis d'éliminer la déviation à la stœchiométrie induite par la condensation du GeS₂ entre les parois de l'ampoule et le creuset. Cette solution, ajoutée à celles proposées dans cette partie 2.1.5, a conduit à l'obtention de 100% de la phase AgGaGeS₄ désirée.

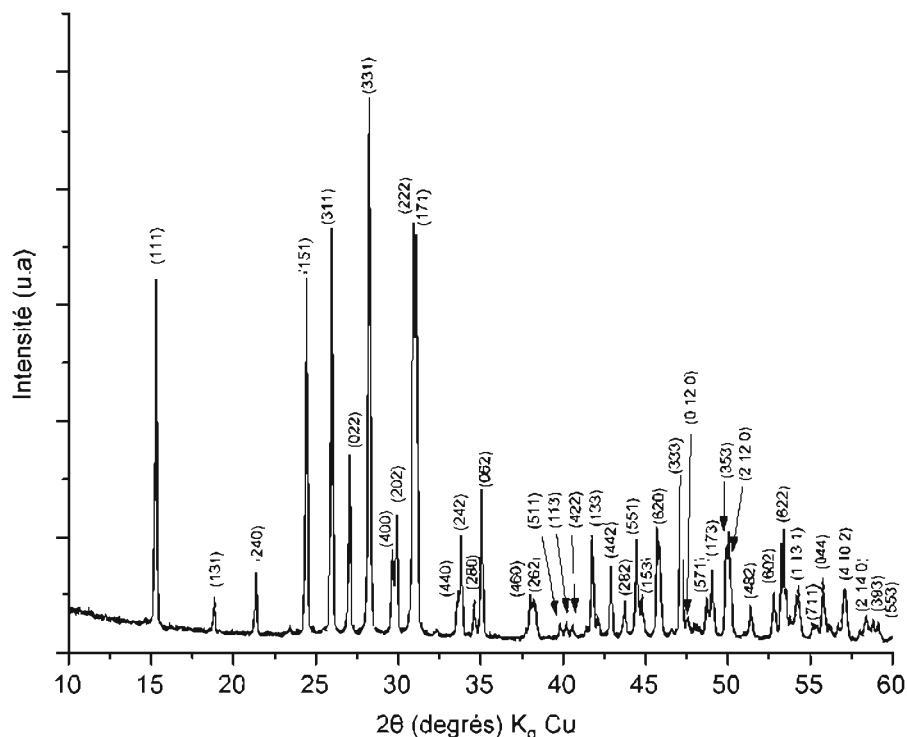


FIGURE 2.19 – Diagramme de DRX issu de l'analyse du lingot visible sur la Figure 2.18 avec indexation des raies correspondant au composé AgGaGeS₄ (JCPDS 72-1912).

2.1.5.6 Augmentation des quantités d'AgGaGeS₄ produites et variation de la stœchiométrie

Jusqu'à maintenant, nous sommes parvenus à synthétiser 75 g de phase pure AgGaGeS₄ en stœchiométrie 55% GeS₂ et 45% d'AgGaS₂. Cependant, un excès de GeS₂ peut engendrer la présence de défauts nuisant à la qualité optique du monocristal que nous souhaitons élaborer. Ainsi, nous avons cherché à diminuer peu à peu l'excès de GeS₂ afin de préparer des polycristaux de composition la plus proche de la stœchiométrie, qui serviront de précurseurs pour la croissance de monocristaux.

Des synthèses sans creuset ont ainsi été réalisées, dans des ampoules de 200 ml, avec un refroidissement à 0,2°C.min⁻¹ en fin de synthèse, en diminuant peu à peu l'excès de GeS₂. Des polycristaux en proportion (AgGaS₂/GeS₂) 45:55, 48:52 (Figure 2.20(a)) et 50:50 (Figure 2.20(b)) ont été préparés avec cette méthode.

Les différents polycristaux ont été synthétisés en utilisant le profil thermique visible sur la Figure 2.21. Il est intéressant de noter que la température mesurée dans la zone haute diminue lors de la consommation des réactifs condensés dans cette zone. Ceci est dû au caractère endothermique des réactions de fusion et de vaporisation.

Les lingots synthétisés en proportions stœchiométriques étaient visuellement moins sombres ((Figure 2.20(b)) que ceux synthétisés avec un excès de GeS₂ (Figures 2.20(a) et 2.18).

D'autre part, nous avons vu dans la partie 2.1.5.2 que les cristaux de grande taille avaient généralement une meilleure qualité que ceux de petite taille. Ainsi, la quantité de réactifs a peu à peu été augmentée ce qui a permis d'obtenir des lingots polycristallins ayant une masse pouvant atteindre 120 g. Compte tenu du fait que le volume maximal



FIGURE 2.20 – Photographies des lingots obtenus à l'issue des synthèses effectuées en proportions 48:52 (a) et 50:50 (b) (AgGaS₂:GeS₂).

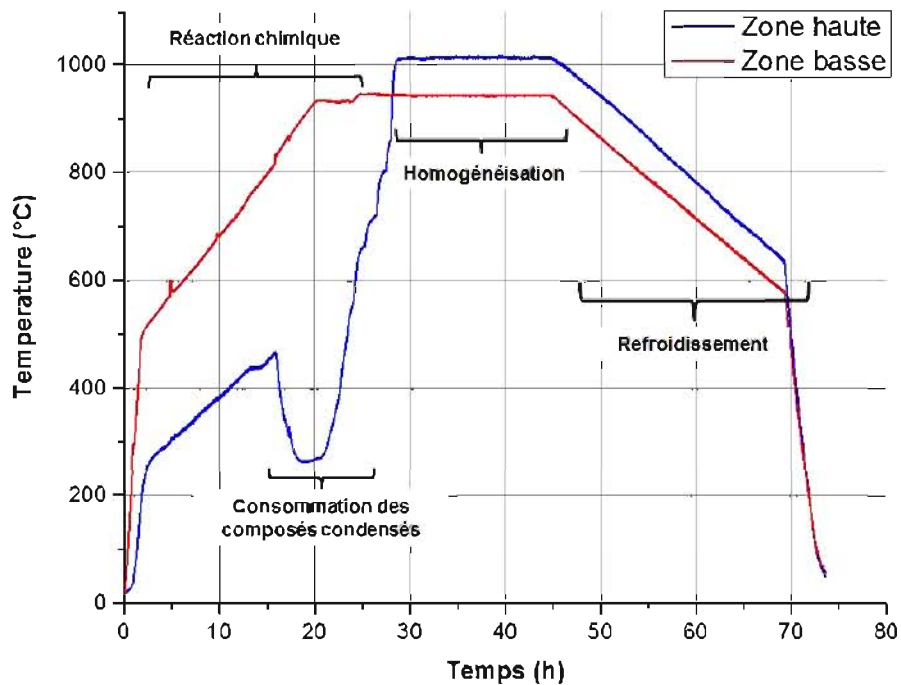


FIGURE 2.21 – Profil thermique final, après optimisations, utilisé pour la synthèse d'AgGaGeS₄; Températures mesurées dans les zones basses et hautes du four de synthèse au cours du procédé.

de notre réacteur est limité par la dimension du diamètre interne du four et la taille de l'autoclave, il semble difficile d'augmenter la quantité de réactifs au delà de cette valeur sans fortement augmenter les risques d'explosions. Pour aller vers des synthèses de 200 g ou plus, il serait nécessaire de changer notre équipement.

2.1.6 Bilan

Le composé AgGaGeS₄ a été synthétisé à partir des éléments simples en utilisant la méthode de synthèse en four double zone. Il a été démontré que la vaporisation du GeS₂ avait une incidence importante sur la stoechiométrie du mélange au cours du procédé. En effet, cette vaporisation peut entraîner la formation du mélange des phases AgGaGeS₄ et AgGaS₂ au lieu de la phase pure AgGaGeS₄. Plusieurs modifications du procédé standard ont été nécessaires afin de réduire l'impact de la vaporisation du GeS₂ sur la stoechiométrie du mélange. Tout d'abord, l'isolation thermique du four a été améliorée ce qui a permis de consommer entièrement les réactifs condensés dans la partie haute de l'ampoule. Ensuite, l'optimisation du rapport entre le volume du réacteur et la quantité de réactifs introduits a permis de diminuer l'impact de la vaporisation du GeS₂ sur la composition du mélange. Puis, la diminution de la vitesse de refroidissement a favorisé la réaction du GeS₂ contenu dans la phase vapeur avec le mélange réactionnel lors de la dernière étape du procédé. Pour finir, la suppression du creuset a limité la condensation du GeS₂ dans la partie basse de l'ampoule. Ces différentes modifications ont finalement permis de synthétiser des lingots polycristallins d'AgGaGeS₄ ayant une masse pouvant aller jusqu'à 120 g. Ces polycristaux ont ensuite été utilisés comme matière première pour l'étape de cristallogénèse décrite dans la prochaine partie de ce manuscrit.

2.2 Croissance cristalline d'AgGaGeS₄

Cette étape a pour objectif d'élaborer un monocristal d'AgGaGeS₄ à partir des polycristaux synthétisés dans la partie 2.1. En effet, cette étape est nécessaire pour obtenir un monocristal de grande taille et de qualité optique, les applications visées nécessitant des échantillons d'environ $\sim 1 \text{ cm}^3$ d'excellente qualité. Compte tenu de la volatilité et du comportement à la fusion d'AgGaGeS₄, la croissance cristalline a été réalisée en utilisant la technique Bridgman-Stockbarger.

2.2.1 Croissance cristalline par la méthode Bridgman : Principe et méthode

Le principe de la technique Bridgman-Stockbarger a été décrit dans la partie 1.5.1.3. On rappelle que cette méthode consiste à faire cristalliser un matériau en le déplaçant au sein d'un gradient thermique, d'une zone dont la température est supérieure à son point de fusion vers une zone où la température est inférieure à son point de fusion. Ceci permet une cristallisation contrôlée du matériau pour favoriser l'obtention d'un monocristal. Le procédé peut être utilisé en nucléation spontanée ou à partir d'un germe monocristallin. Dans le premier cas, c'est la géométrie du creuset qui permet de sélectionner un germe monocristallin et de faire croître un monocristal. Dans le second cas, la cristallogène est amorcée sur un germe. Ce procédé peut être réalisé dans un four horizontal ou vertical.

2.2.1.1 Méthode

Les essais de croissance cristalline ont été réalisés à partir des polycristaux d'AgGaGeS₄ issus de l'étape précédente de synthèse chimique. Le four utilisé a été fourni par la société française Cyberstar (Figure 2.22). Il est composé de trois zones dont la température est contrôlée par Eurotherm à 0,1°C près. Une canne en alumine, reliée à un moteur, permet de déplacer verticalement le matériau au sein du gradient thermique. Cette canne peut effectuer des rotations sur elle-même afin de favoriser l'homogénéisation thermique du mélange.

Les expériences de cristallogenèse ont été réalisées en utilisant la méthode mise au point à l'ONERA pour la croissance d'AgGaS₂ et de ZnGeP₂ [3, 122, 185]. Elles ont été réalisées à partir de polycristaux introduits dans un creuset en nitrure de bore lui-même inséré dans une ampoule en quartz. La géométrie conique du creuset permet l'utilisation d'un germe monocristallin, placé dans la partie inférieure, ou de favoriser la sélection d'un grain monocristallin lors d'une croissance en nucléation spontanée. Cette géométrie favorise aussi le démoulage des lingots à l'issue de la croissance. Le corps du creuset avait une longueur de 200 mm et un diamètre maximal de 30 mm. L'ampoule en quartz (qualité semi-conducteur) a été mise sous vide puis scellée afin d'éviter la fuite des volatils au cours du processus de croissance. Le volume de l'ampoule était d'environ 260 ml. Les températures des zones supérieures et inférieures du four ont été augmentées jusqu'à 895°C et 835°C respectivement, induisant un gradient thermique de $12^\circ\text{C}\cdot\text{cm}^{-1}$ au point de cristallisation (845°C) (Figure 2.23). Au démarrage, l'ampoule a été placée dans la zone supérieure afin d'assurer une fonte totale des polycristaux. La vitesse de rotation de la canne était de 5 tours.min⁻¹. Le processus de croissance a débuté après 5 h d'homogénéisation. Le creuset a été translaté dans ce gradient à la vitesse de 0,4 mm.h⁻¹. Après solidification complète du mélange (environ 14 jours), la température de chaque zone a tout d'abord été diminuée de 150°C à 10°C.min⁻¹. Ce refroidissement lent a pour but de

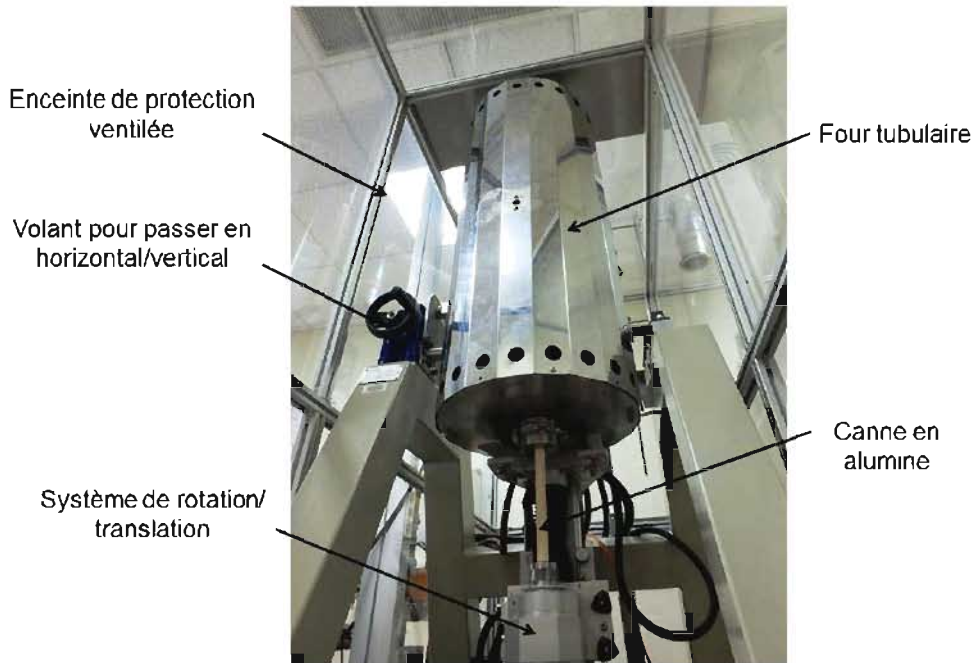


FIGURE 2.22 – Photographie du four Bridgman Cyberstar en configuration verticale.

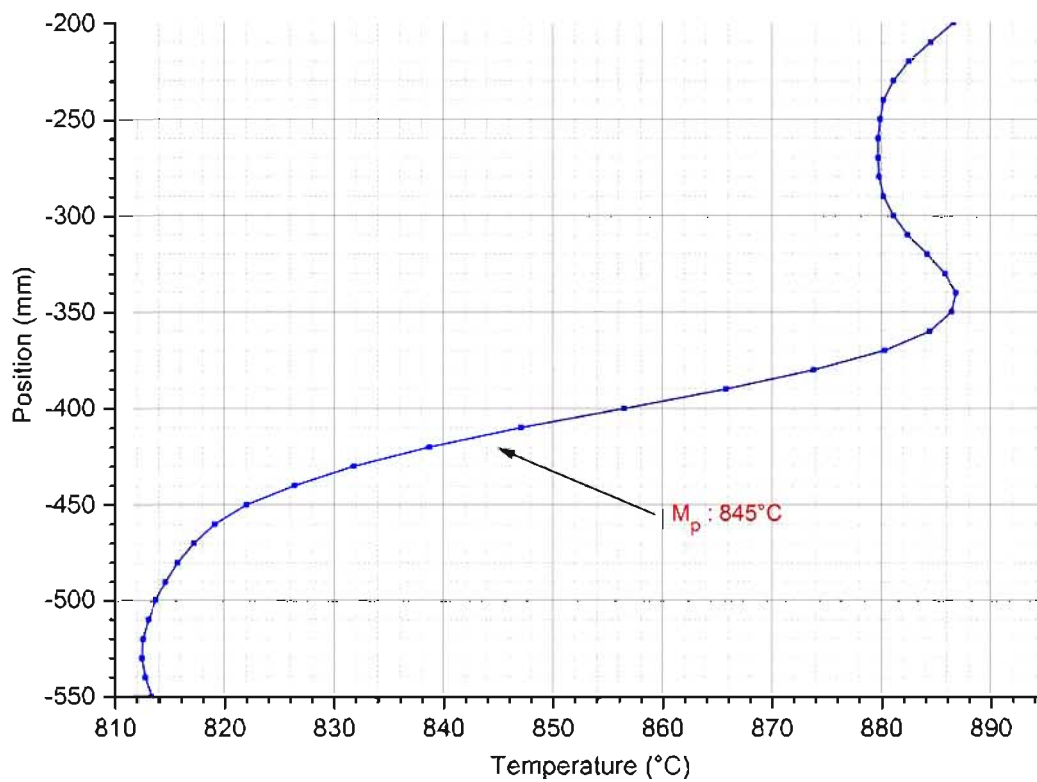


FIGURE 2.23 – Profil de température mesuré à vide dans le four Bridgman.

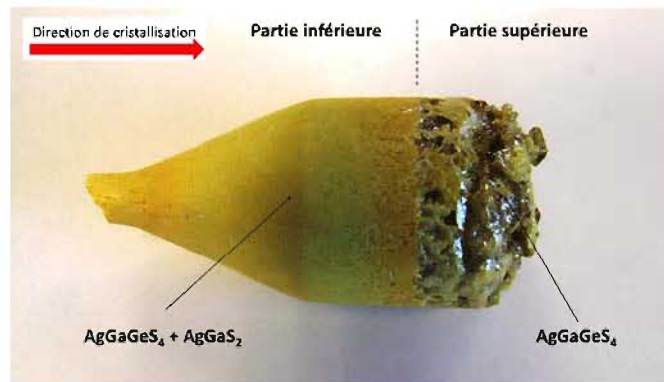


FIGURE 2.24 – Photographie du lingot récupéré après l'étape de croissance cristalline.

limiter les chocs thermiques pouvant induire un stress important et conduire à l'apparition de fissures. La température a ensuite été diminuée jusqu'à température ambiante plus rapidement, à $30^{\circ}\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$. Au final, les lingots ont été récupérés en brisant l'ampoule.

2.2.2 Premiers résultats

Les premières croissances cristallines ont été réalisées en utilisant le procédé décrit précédemment, à partir de 50 g de polycristaux d'AgGaGeS₄ (proportions stœchiométriques). Les lingots récupérés à l'issue de ces croissances étaient visuellement composés de deux parties (Figure 2.24). La partie située à l'extrémité supérieure, c'est à dire la dernière à cristalliser, avait une couleur jaune et semblait cristallisée. La partie inférieure du lingot avait une couleur jaune et un aspect non cristallisé. Par ailleurs, on a constaté une perte de masse d'environ 4% lors des différentes expériences. Celle-ci étant due à la condensation de composés de couleur blanchâtre dans la partie basse de l'ampoule, en dehors du creuset.

Les différentes phases ont été analysées par DRX. La partie supérieure du lingot correspondait à la phase pure AgGaGeS₄. La partie inférieure du lingot était composée d'un mélange des phases AgGaGeS₄, AgGaS₂ et GeS₂. Ce résultat a été confirmé par l'analyse d'une coupe du lingot par MEB-EDS, présenté sur la Figure 2.25. L'analyse par DRX du composé condensé dans la partie basse de l'ampoule a permis d'identifier la phase GeS₂.

Les résultats observés lors de cette étape ont été similaires à ceux observés précédemment lors de la synthèse chimique. Le GeS₂ s'est condensé dans la partie inférieure de l'ampoule, en dehors du creuset, qui est la zone la plus froide. Cette condensation, correspondant à environ 12 %mol de la quantité totale de GeS₂ introduite initialement, a entraîné une déviation par rapport à la stœchiométrie dans le mélange situé dans le creuset. Cette déviation a déplacé la composition vers la zone de formation du mélange AgGaGeS₄+AgGaS₂. D'autre part, la partie supérieure du mélange, directement au contact de la vapeur, a été enrichie en GeS₂ au fur et à mesure de la cristallisation de la partie basse, pauvre en GeS₂. Ceci a conduit à la formation de la phase pure AgGaGeS₄ en surface du lingot.

Lors de ces expériences, de même que lors de la synthèse chimique, la volatilité du GeS₂ a eu un fort impact sur la stœchiométrie du mélange et a conduit à l'obtention de lingots polyphasés. Comme pour l'étape de synthèse, cette volatilité est donc un paramètre capital à maîtriser pour obtenir un monocristal d'AgGaGeS₄. Plusieurs modifications ont

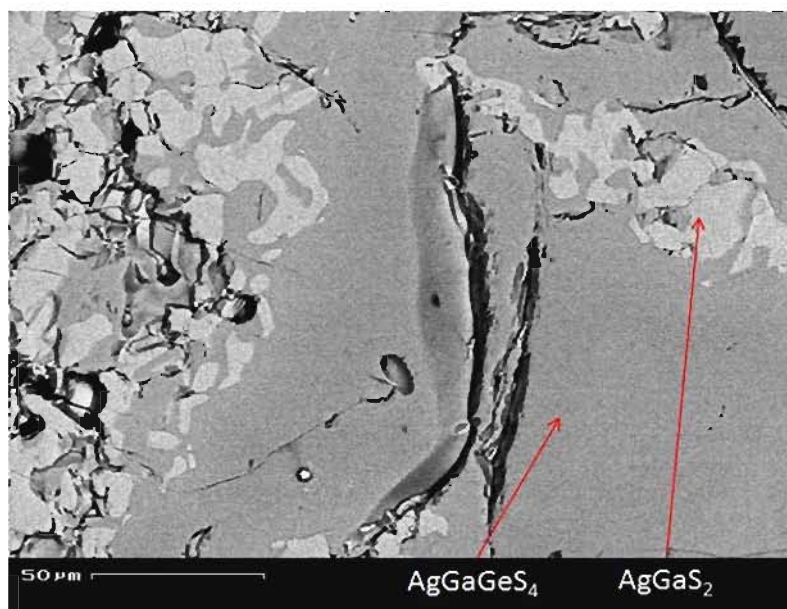


FIGURE 2.25 – Cliché MEB de la phase majoritaire non cristallisée mettant en évidence la présence des phases AgGaGeS₄ et AgGaS₂ (2) identifiées par EDS.

donc été apportées à la méthode de cristallogenèse.

2.2.3 Amélioration du procédé

L'écart à la stœchiométrie engendré par la condensation du GeS₂ dans le bas de l'ampoule est un problème similaire à celui rencontré précédemment lors de l'étape de synthèse chimique. Cependant, dans le cas de la technique Bridgman, le gradient de température est différent de celui de la synthèse chimique. La zone inférieure du four est plus froide que la zone supérieure ce qui permet de faire cristalliser le matériau en le déplaçant verticalement, du haut vers le bas. Ainsi, il n'a pas été envisageable de limiter la présence de points froids dans le bas de l'ampoule pour réduire la condensation du GeS₂ dans cette zone. Afin de limiter l'impact de la vaporisation du GeS₂ sur la stœchiométrie du mélange, plusieurs modifications ont été envisagées.

2.2.3.1 Optimisation du rapport du volume de l'ampoule sur la quantité de matière

Comme nous l'avons décrit lors de la synthèse chimique dans la partie 2.1.5.2, le rapport entre la quantité initiale de matière et le volume de l'ampoule est un paramètre important qui peut être optimisé pour réduire la concentration du GeS₂ en phase vapeur. Lors de la synthèse chimique, la quantité de matière avait été augmentée mais le volume du réacteur n'avait pas pu être diminué, cette diminution étant incompatible avec le procédé "double zone" (longueur de l'ampoule). En revanche, la diminution du volume de l'ampoule est envisageable dans le cas de la cristallogenèse. En effet, une telle modification n'a pas d'effet néfaste sur la méthode de cristallogenèse utilisée. Tout d'abord, nous avons cherché à diminuer autant que possible la présence du volume "mort" au dessus du mélange liquide pour limiter la vaporisation du sulfure de germanium. Pour cela, la hauteur du creuset a

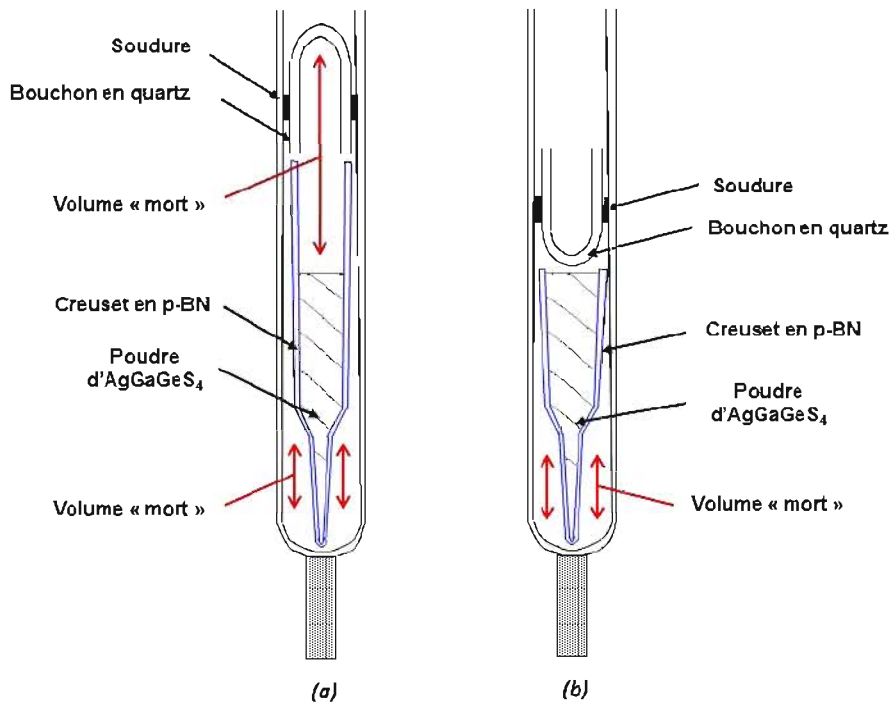


FIGURE 2.26 – Schéma illustrant la réduction du volume "mort" situé dans la partie supérieure de l'ampoule de croissance, au-dessus de la poudre d'AgGaGeS₄ ; (a) ampoule avant réduction du volume ; (b) après réduction du volume.

été réduite de façon à ce que les polycristaux le remplissent totalement. Puis, le bouchon de l'ampoule a été soudée au plus près de la partie supérieure du creuset (Figure 2.26).

Ensuite, la quantité de matière de départ a été peu à peu augmentée jusqu'à 120 g (quantité maximale obtenue en synthèse). On rappelle qu'augmenter la quantité de matière de départ permet de diminuer l'impact de la vaporisation du GeS₂ sur la stœchiométrie du mélange. C'est l'une des raisons pour laquelle les cristaux de grande taille, comportant des composés volatils, sont généralement de meilleure qualité que les cristaux de plus petite taille [4, 183, 184].

Plusieurs expériences de cristallogénèse ont ainsi été réalisées dans cette nouvelle configuration. Afin de compenser la déviation à la stœchiométrie induite par la condensation du GeS₂ dans la partie inférieure de l'ampoule (en dehors du creuset), un mélange de polycristaux comportant un excès de GeS₂, en proportions 45:55 (AgGaS₂:GeS₂) a été utilisé.

Les lingots obtenus à l'issue des différentes expériences avaient un aspect similaire à ceux obtenus lors des expériences précédentes (partie 2.2.2) (Figure 2.27). Ils étaient composés de deux parties, une partie supérieure de couleur dorée à l'aspect cristallisé et une partie inférieure de couleur jaune et d'aspect peu cristallisé. Par ailleurs, une perte de masse d'environ 1% a été constatée lors des différentes expériences du fait de la condensation de composés dans la partie basse de l'ampoule.

D'après la DRX, la partie supérieure du lingot était monophasée et correspondait à AgGaGeS₄. La partie inférieure était en revanche polyphasée et constituée d'un mélange des phases AgGaGeS₄, AgGaS₂ et GeS_x. D'autre part, le composé condensé dans la partie basse de l'ampoule a été identifié comme étant du GeS₂.



FIGURE 2.27 – Lingot obtenu après croissance cristalline avec rapport $V_{amp}/m_{réactifs}$ optimisé.

L'optimisation du rapport volume/quantité de matière n'a pas permis d'obtenir un monocristal d'AgGaGeS₄. Les lingots issus des différentes expériences de cristallogenèse avaient un aspect similaire à ceux obtenus dans la partie 2.2.2. Néanmoins, la diminution du volume du réacteur a permis de diminuer la perte de masse due à la condensation du GeS₂ dans la partie basse de l'ampoule (de 4 à 1%). En revanche, cette amélioration n'a pas été suffisante pour maintenir la composition du mélange dans la zone de formation de la phase AgGaGeS₄. Il a donc été nécessaire de limiter, par un autre moyen, la vaporisation du GeS₂.

2.2.3.2 Limitation de la vaporisation du GeS₂ : essai d'introduction d'un gaz inerte

Il a été démontré dans la littérature qu'il était possible de réduire la perte de matière au cours de l'étape de cristallogenèse (méthode Bridgman) en introduisant un gaz inerte [186, 187]. Par exemple, Kolesnikov et al [187] ont diminué la perte de masse de 5% en réalisant la croissance de GaTe en introduisant 100 bar d'argon. Cette méthode est dite méthode Bridgman sous haute pression (HPB). Les auteurs ont par ailleurs indiqué que la contre pression permettait de limiter la dissociation du bain aux alentours du point de fusion et donc de limiter la vaporisation des composés volatils. D'autre part, de nombreux auteurs ont effectué la croissance de cristaux de type semi-conducteurs dans des ampoules mises sous vide puis re-remplies avec une faible pression de gaz inerte (environ 0,5 bar) tels que l'argon ou l'azote [188–190].

Nous avons cherché à transposer ce procédé à notre cas pour réduire la vaporisation du GeS₂. Pour cela, l'ampoule de croissance a été mise sous vide pendant 1 h à 10⁻⁵ mbar, puis re-remplie avec 0,5-0,7 bar d'argon avant soudure. Des essais de cristallogenèse ont ensuite été réalisés dans les mêmes conditions que lors des manipulations précédentes (partie 2.2.3.1), en utilisant des polycristaux en proportions 45:55 (AgGaS₂:GeS₂) et en réduisant au maximum le volume "mort". Les lingots obtenus à l'issue des croissances cristallines avaient un aspect inhomogène (Figure 2.28). Une perte de masse de 2,5 à 3% a été mesurée et coïncidait avec la masse des produits condensés dans la partie basse de l'ampoule. Les lingots, analysés par DRX, étaient tous composés d'un mélange des phases AgGaGeS₄, AgGaS₂ et GeS_x. Les produits condensés dans la partie basse de l'ampoule correspondaient à la phase GeS₂.



FIGURE 2.28 – Photographie d'un lingot obtenu après croissance cristalline réalisée sous pression d'argon (0,7 bar).

Par ailleurs, de manière inexplicable, la perte de masse mesurée lors de ces expériences, due à la vaporisation du GeS₂ (2,5-3 %) a été supérieure à celle observée lors de l'expérience précédente (1%) (partie 2.2.3.1). Cette perte de masse correspondait à environ 7% mol de la quantité totale de GeS₂ d'où la formation du mélange des phases AgGaGeS₄+AgGaS₂. **L'introduction d'argon dans l'ampoule n'a donc pas été une solution efficace permettant de limiter la vaporisation et condensation du GeS₂ dans la partie basse de l'ampoule.**

2.2.3.3 Limitation de la condensation du Ge₂ : introduction d'une poudre de SiO₂

Dans la partie précédente, nous avons vu qu'il était difficile de limiter la vaporisation et la condensation du GeS₂ dans la partie basse de l'ampoule. Ainsi, nous avons cherché à limiter cette condensation en comblant le volume vide situé entre le creuset et le réacteur (Figure 2.26). Pour cela, l'utilisation d'un composé inerte vis-à-vis des différents éléments présents dans l'ampoule a été indispensable. A cet effet, de la poudre de silice, qui est inerte vis-à-vis des matériaux employés (quartz, BN, AgGaGeS₄, GeS₂), a été introduite entre la paroi du réacteur et le creuset. Des essais de croissance cristalline ont été ensuite réalisés dans des conditions similaires aux expériences présentées dans la partie 2.2.3.1, en utilisant des polycristaux en proportions 45:55 (AgGaS₂:GeS₂).

Les lingots obtenus à l'issue des différents essais de croissance cristalline avaient un aspect similaire à ceux obtenus lors des expériences de la partie 2.2.3.1. Ces lingots étaient composés d'une partie supérieure ayant un aspect cristallisé et d'une partie inférieure à l'aspect peu cristallisé. Ces deux parties étaient respectivement composées, d'après la DRX, de la phase pure AgGaGeS₄ et d'un mélange des phases AgGaGeS₄, AgGaS₂ et GeS_x.

Une perte de masse d'environ 1-1,5%, similaire à celle mesurée lors des différentes expériences de la partie 2.2.3.1, a été observée à l'issue des différentes expériences. Cette perte de masse était due à la condensation du GeS₂ (identifié par DRX), dans la partie basse de l'ampoule, entre les grains de silice. La présence de cette poudre n'a donc pas été efficace pour limiter le phénomène de condensation du GeS₂ dans cette partie.



FIGURE 2.29 – Photographie d'un creuset utilisé pour la croissance cristalline en configuration Bridgman horizontale.

2.2.3.4 Autres solutions envisagées pour limiter la condensation du GeS₂

Compte tenu des résultats obtenus à ce stade, plusieurs solutions ont été envisagées pour améliorer l'efficacité de la méthode de croissance.

La première solution était d'introduire dans le creuset un composé de densité inférieure à celle d'AgGaGeS₄, non miscible et non réactif vis-à-vis de ce composé. Ceci aurait permis d'isoler le mélange liquide et de limiter la vaporisation du GeS₂ comme cela peut être réalisé dans le cas d'une croissance Czochralski avec encapsulation du bain [168].

La seconde solution était d'introduire, de la même façon que la silice dans l'expérience précédente, un composé dense dans le volume mort (partie basse) de l'ampoule afin de limiter la condensation du GeS₂ dans cette partie. Un composé liquide et non réactif vis-à-vis des vapeurs de GeS₂ aurait pu satisfaire cette exigence. A cet effet, nous aurions pu simplement utiliser de la poudre d'AgGaGeS₄. Néanmoins, cette solution aurait nécessité l'utilisation d'une quantité importante d'AgGaGeS₄ ce qui aurait représenté un inconvénient majeur au vu des pertes de matière qui en résulterait.

La troisième solution était de réaliser une croissance cristalline avec la méthode Bridgman en configuration horizontale. En effet, par rapport aux creusets utilisés en configuration verticale, les creusets utilisés en configuration horizontale (Figure 2.29) offrent une surface de contact supérieure entre le mélange fondu et la phase vapeur. Ceci aurait favorisé la réaction entre le GeS₂ présent dans la phase vapeur et le mélange liquide. Ce type de creusets aurait pu permettre de diminuer les écarts par rapport à la stœchiométrie rencontrés entre le bas et le haut du lingot en configuration Bridgman vertical. L'inconvénient majeur de cette solution est qu'elle aurait entraîné un changement important du procédé de cristallogenèse. Ceci aurait impliqué de réaliser de nombreux tests afin d'adapter cette configuration à notre étude.

La dernière solution consistait à supprimer la présence du creuset afin de s'affranchir complètement du problème de vaporisation et condensation du GeS₂, comme dans le cas de la synthèse chimique. D'ailleurs, lors de cette étape, aucune réaction entre le mélange et le quartz n'avait été observée et le refroidissement direct du mélange au contact de l'ampoule n'avait pas engendré de fissures. Cette solution a semblé la plus adaptée à notre problème et la plus rapide à mettre en œuvre. C'est donc celle que nous avons retenue et que nous allons présenter.

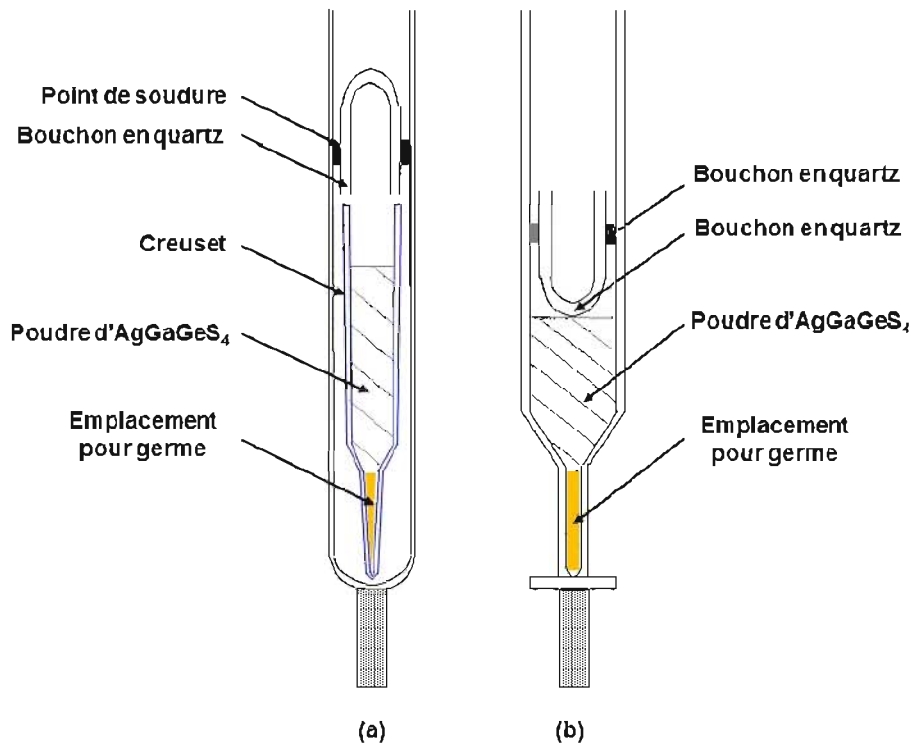


FIGURE 2.30 – Schémas des ampoules utilisées pour la croissance cristalline avec (a) et sans (b) creuset.

2.2.3.5 Croissance sans creuset

Des essais de croissance cristalline ont été réalisés sans creuset afin d'essayer de limiter le problème de vaporisation et de condensation du GeS₂. Néanmoins, le creuset en p-BN utilisé auparavant avait une géométrie qui permettait l'utilisation ou la sélection d'un germe monocristallin au cours de la croissance cristalline. Pour se placer dans des conditions similaires, l'utilisation d'ampoules ayant une géométrie semblable à celle du creuset a été nécessaire. Ainsi, nous avons dessiné de nouvelles ampoules qui ont ensuite été fabriquées par la société Multi-lab (Figure 2.30).

Des expériences de cristallogénèse ont ensuite été réalisées avec ces nouvelles ampoules. Des polycristaux d'AgGaGeS₄ de composition 45:55 (AgGaS₂:GeS₂) ont été utilisés afin de se placer dans des conditions similaires aux expériences précédentes. Les polycristaux ont été finement broyés avant d'être introduits dans l'ampoule de façon à occuper le volume le plus faible. Ceci a été effectué dans le but de réduire autant que possible la présence d'un "volume mort" au dessus du mélange afin de limiter la vaporisation du GeS₂. Les lingots obtenus à l'issue des différentes expériences étaient encore une fois inhomogènes et composés de différentes parties, comme on peut le voir sur la photographie de l'un de ces lingots (Figure 2.32). La partie basse, ayant le diamètre le plus faible, avait une couleur jaune et un aspect peu cristallisé. La partie intermédiaire du lingot avait aussi un aspect peu cristallisé et une couleur marron. La partie supérieure du lingot avait un aspect cristallisé et une couleur jaune plus ou moins foncée. Aucune perte de masse n'a été mesurée lors des différentes expériences.

Des échantillons issus de ces trois parties ont été analysés par DRX et MEB/EDS. Les résultats des analyses par DRX sont présentés sur la Figure 2.31. On peut voir qu'uni-

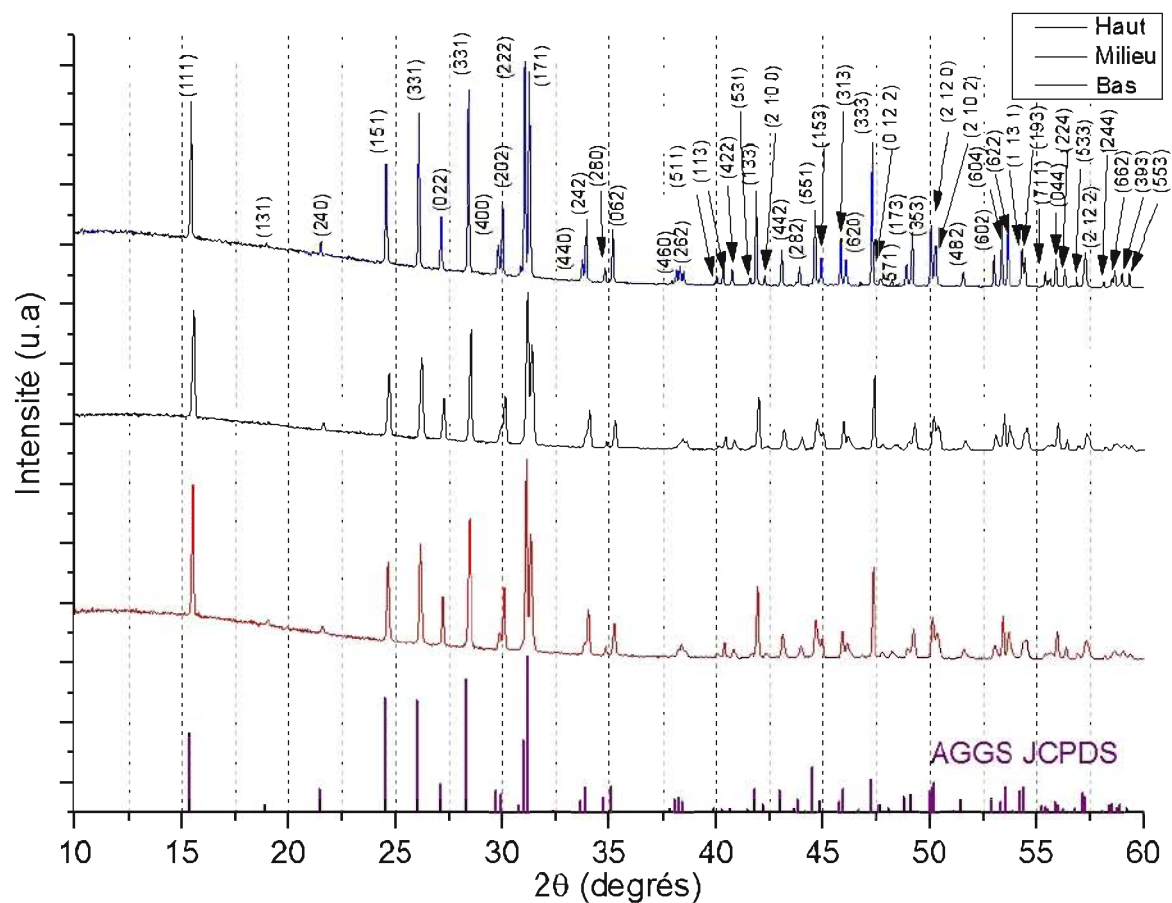


FIGURE 2.31 – Diagrammes de DRX d'échantillons prélevés dans les trois zones (haute, moyenne, basse) du lingot présenté sur la Figure 2.32 et indexation des raies correspondant à la phase AgGaGeS₄ (JCPDS 72-1912).

quement la phase AgGaGeS₄ a été identifiée. Cependant, on peut noter que les pics correspondant à la partie cristallisée (tête du lingot) sont bien résolus par rapport aux pics des échantillons prélevés dans les parties basses et moyenne du lingot (forme évasée). En revanche, les analyses MEB/EDS des échantillons issus des trois parties du lingot ont indiqué des résultats différents (Figure 2.32). Sur les deux premiers clichés, deux phases sont visibles. Les taches blanches correspondent à la phase AgGaS₂ et la partie sombre homogène correspond à la phase AgGaGeS₄. Sur le dernier cliché, une seule phase est visible et correspond à AgGaGeS₄ d'après les analyses par EDS.

En conclusion, tous les lingots obtenus lors de ces tests, avec les nouvelles ampoules, avaient un aspect similaire à ceux obtenus précédemment lors des croissances avec creuset. Malgré la suppression de la perte de masse précédemment induite par la vaporisation du GeS₂, nous n'avons pas réussi à obtenir un monocristal d'AgGaGeS₄ ni même un polycristal d'AgGaGeS₄. Ce résultat a été particulièrement étonnant puisque les différentes expériences ont été réalisées à partir de polycristaux d'AgGaGeS₄ pur et ont conduit majoritairement à la formation de lingots composés d'un mélange des phases AgGaGeS₄ + AgGaS₂.

Pour expliquer ces résultats, deux hypothèses ont été formulées. La première hypothèse concerne l'homogénéité de la phase liquide lors de la cristallisation.

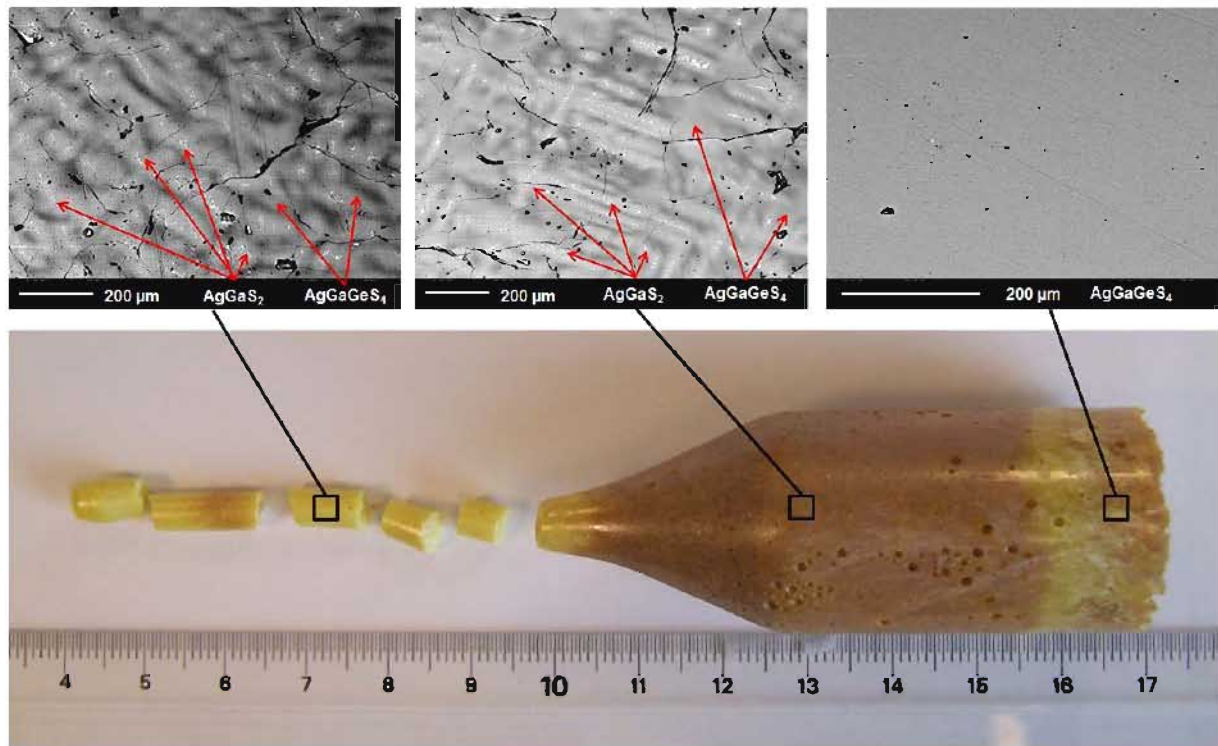


FIGURE 2.32 – (bas) Photographie d'un lingot obtenu après croissance cristalline effectuée sans creuset avec les ampoules profilées; (haut) cliché de MEB de différentes parties du lingot et phases en présence identifiées par EDS.

En effet, malgré la rotation du creuset, la configuration en Bridgman vertical n'est pas favorable à l'homogénéisation du mélange. Le gradient de température au sein du mélange liquide ne permet pas d'assurer une convection efficace assurant un brassage homogène. Ce manque d'homogénéisation, associé à la volatilité du GeS₂, aurait pu créer des gradients de composition au sein du mélange liquide. La volatilité aurait ainsi entraîné un appauvrissement de la partie inférieure du lingot en GeS₂ déplaçant la composition du mélange vers la zone de formation des phases AgGaGeS₄ et AgGaS₂ (Figure 2.10). D'autre part, du fait de l'appauvrissement en GeS₂ de la partie inférieure, la partie supérieure du lingot aurait été progressivement enrichie en GeS₂ au fur et à mesure de la cristallisation. Cet enrichissement aurait déplacé l'équilibre vers la zone de formation d'AgGaGeS₄ conduisant à la cristallisation de cette phase dans la dernière partie du lingot à cristalliser.

Pour améliorer l'homogénéisation du mélange lors de la croissance cristalline par la technique Bridgman, il est possible d'utiliser la méthode "Accelerated Crucible Rotation Technique" (ACRT). Cette méthode permet, par des cycles d'accélération et de décélération du creuset, d'introduire une convection forcée qui permet d'améliorer le transfert de masse, la morphologie de l'interface de cristallisation et l'homogénéité du mélange [191–195]. La mise au point de cette méthode aurait cependant nécessité l'acquisition d'un module particulier à installer sur le four de croissance. L'acquisition d'un tel module est actuellement en cours (coût du module : ~5000 euros).

Comme nous l'avons évoqué précédemment, une autre solution qui aurait permis d'améliorer l'homogénéité du mélange aurait été d'effectuer une croissance en configuration horizontale. Cette solution a été envisagée en dernier recours du fait des raisons évoquées précédemment, relatives aux importantes modifications du procédé qu'elle au-

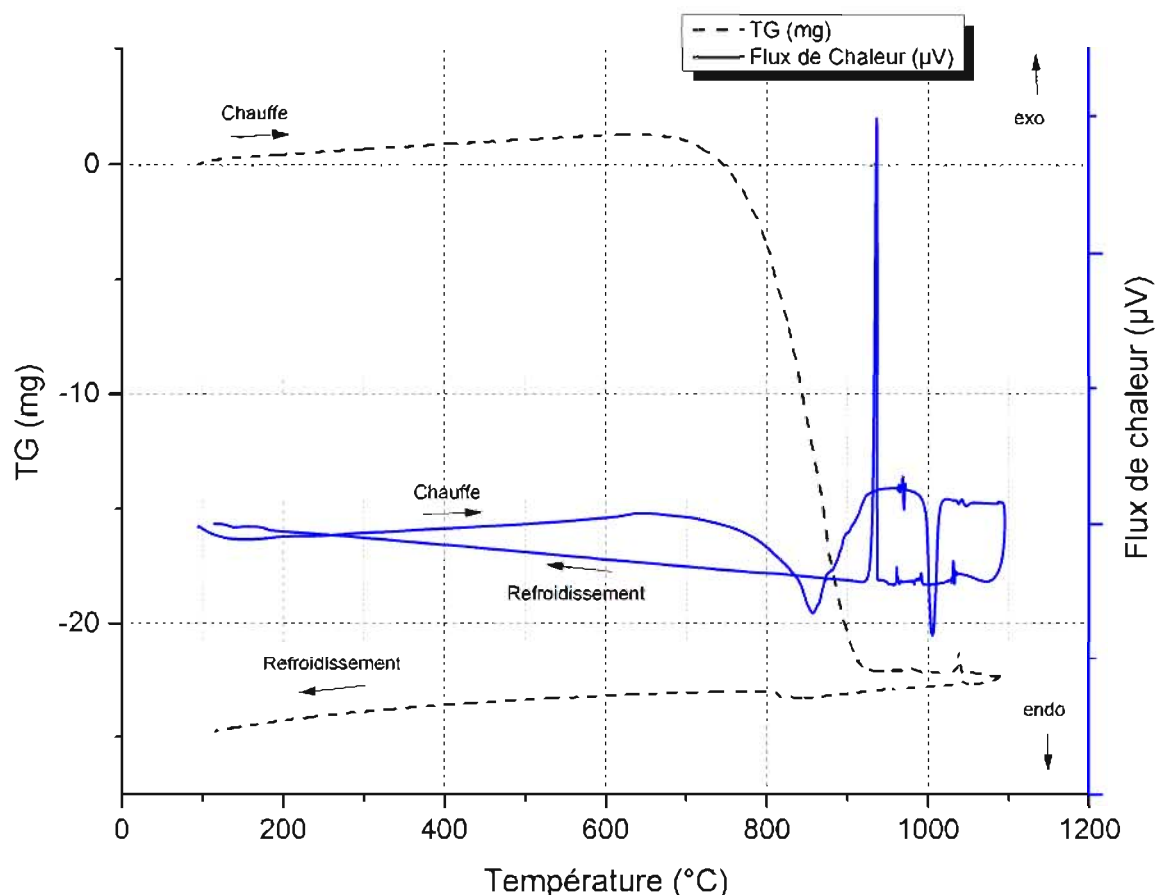


FIGURE 2.33 – Résultat d'une analyse ATD-ATG effectuée sur le composé AgGaGeS₄ avec un creuset en alumine ouvert.

rait entraîné.

La seconde hypothèse concerne la surfusion du composé AgGaGeS₄. La croissance étant réalisée directement à partir du mélange liquide, sans germe, la nucléation a lieu de façon spontanée. Ainsi, une forte température de surfusion aurait pu entraîner la cristallisation simultanée d'un important volume du liquide et conduire à la décomposition de la phase AgGaGeS₄ comme cela a été rapporté récemment par Nikolaev et al. [196].

2.2.3.6 Étude de la surfusion d'AgGaGeS₄ par analyse thermique différentielle

La surfusion d'AgGaGeS₄ a été étudiée par analyses thermiques différentielles. L'objectif était de déterminer l'écart de température entre le point de fusion du matériau et son point de solidification. Pour cela, une ATD-ATG Setaram Setsys evolution 16/18 a été utilisée. Les premiers essais ont été effectués en utilisant 70 mg de polycristaux d'AgGaGeS₄ (50:50), issus d'un lingot de synthèse, introduits dans un creuset ouvert en alumine. La vitesse de chauffe était de 5°C.min⁻¹ et le four était balayé par un flux d'azote (10 ml.min⁻¹). Le résultat d'une de ces analyses est présenté sur la Figure 2.33.

Sur la courbe de variation du transfert de chaleur en fonction de la température, deux pics endothermiques sont visibles sur la courbe de chauffe et un pic exothermique sur la courbe de refroidissement. Sur la courbe de variation de la thermogravimétrie (TG), on

note une variation de masse à partir de 700°C qui se stabilise vers 900°C. Cette variation de masse est d'environ 23 mg. Nous avons introduit au départ 70 mg d'AgGaGeS₄ en proportions stœchiométriques, soit 45 mg d'AgGaS₂ et 25 mg de GeS₂. Ainsi, la perte de masse observée coïncide avec la vaporisation du GeS₂. Le premier pic endothermique, situé à 850°C, correspond à la fusion d'AgGaGeS₄. La forme évasée de ce pic est due au double phénomène de fusion d'AgGaGeS₄ et de vaporisation de GeS₂. La vaporisation du GeS₂ induit, d'autre part, la décomposition de la phase AgGaGeS₄ (Equation 2.3) en AgGaS₂. Ainsi, le pic endothermique autour de 1000°C correspond à la fusion de ce composé (AgGaS₂ : T_f = 996°C [122]). Lors du refroidissement, le pic exothermique situé à 936°C correspond à la solidification de la phase AgGaS₂. La solidification de la phase AgGaGeS₄ n'est donc pas observable dans ces conditions puisque le GeS₂ s'est totalement vaporisé et que seule la phase AgGaS₂ reste présente dans le creuset lors du refroidissement.

Pour pouvoir étudier la solidification d'AgGaGeS₄, l'utilisation de creusets fermés était donc indispensable. Néanmoins, le fabricant du système ATD (Setaram) ne proposait pas de creusets fermés, inertes vis-à-vis de nos matériaux. Nous avons donc choisi de faire fabriquer des creusets sur mesure. Les critères auxquels devaient répondre ces creusets étaient les suivants :

1. Être scellables ;
2. Être inertes vis-à-vis des matériaux à analyser ;
3. Avoir une dimension compatible avec les cannes ATD Setaram ;
4. Avoir une résistance mécanique suffisante pour résister à des variations de pression de plusieurs bar.

Compte tenu de ces exigences, nous avons choisi de réaliser des creusets en quartz. Ce matériau a en effet été utilisé lors des étapes de synthèse chimique et de croissance cristalline. Il est inerte vis-à-vis des composés utilisés et ce type de creusets peut être facilement scellé par l'utilisation d'une flamme (H₂/O₂). Afin de satisfaire la 3^{ème} exigence, l'embase du creuset devait être compatible avec les cotes de la canne ATD Setaram :

- Diamètre extérieur de l'embase : 4 mm.
- Diamètre intérieur de l'embase : 2,8^{0,00}_{-0,15} mm.
- Hauteur de l'embase : 1,5^{0,00}_{-0,10} mm.
- Distance entre le centre de l'embase et le support de la nacelle ATD : 3 mm.

Concernant la dernière exigence, les tubes ont été dimensionnés de façon à posséder une résistance à la pression compatible avec les variations liées à la vaporisation du GeS₂. Nous avons vu précédemment que la pression de vapeur saturante du GeS₂ était d'environ 5 bar à 1000°C, c'est donc ce paramètre que nous avons retenu comme pression maximale. Pour dimensionner le creuset en fonction de cette contrainte et tenir compte des côtes imposées par le critère n°3, nous avons utilisé la formule 2.1 utilisée dans la partie 2.1.1.

Le creuset devait donc posséder un rayon interne de 1,5 mm et une épaisseur de 1 mm. La première idée a été de faire fabriquer directement sur mesure, par la société Multi-lab, des ampoules dont l'embase aurait été compatible avec les cotes de la canne ATD. Le coût direct de ce type d'ampoules était d'environ 200 euros pièce. Cependant, notre objectif n'était pas uniquement de concevoir ces ampoules pour un usage ponctuel lié à l'étude de la surfusion d'AgGaGeS₄. Nous avons dans l'idée de pouvoir utiliser l'ATD comme technique de routine pour l'étude de ce type de matériaux volatils. Ainsi, le coût de 200 euros pièce était trop important. Par conséquent, nous avons choisi de réaliser un système composé de deux parties : (i) une ampoule en quartz de forme standard

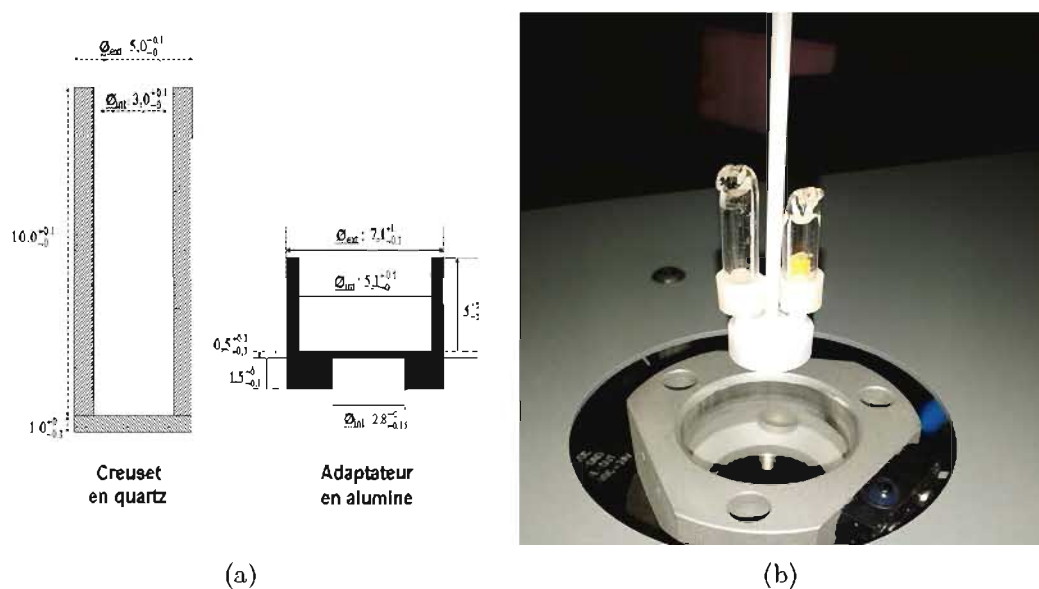


FIGURE 2.34 – Schéma du système composé d'un creuset en quartz et d'un adaptateur en alumine et photographie (b) de ce système monté sur une canne Setaram.

cylindrique et (ii) un adaptateur en alumine (conçu par le BE du DMSC) réutilisable, permettant de monter les ampoules sur le système ATD. Les schémas des ampoules et de l'adaptateur réalisés sont visibles sur la Figure 2.34(a). Ce type d'ampoule a un coût d'environ 13 euros pièce ce qui est beaucoup plus abordable que le modèle précédent.

Les analyses ATD ont donc été réalisées à partir de ce système (pas d'ATG car pas de pertes attendues). Les mesures de température ont été calibrées en utilisant les points de fusion de l'argent, de l'aluminium et du cuivre (haute pureté). Cette calibration a permis d'obtenir une précision de $\pm 3^\circ\text{C}$ sur les valeurs de température. Les vitesses de chauffe et de refroidissement étaient de $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Une photographie du couple ampoule/adaptateur monté sur la canne ATD est visible sur la Figure 2.34(b). Le résultat d'une des analyses effectuées à partir d'un mélange stœchiométrique de polycristaux est présenté sur la figure 2.35. Tout d'abord, contrairement aux résultats obtenus précédemment lors de la manipulation en creuset ouvert, les courbes de chauffe et de refroidissement ne présentent qu'un seul pic chacune. Le pic endothermique de la courbe de chauffe (Figure 2.35), situé à 838°C , correspond à la fusion d'AgGaGeS₄. Compte tenu des incertitudes sur la mesure, cette température de fusion concorde avec la valeur de $845 \pm 10^\circ\text{C}$ rapportée par Badikov et al [143] ainsi qu'avec le pic observé précédemment sur la Figure 2.33. D'autre part, sur la courbe de refroidissement, le pic exothermique situé à 750°C correspond à la solidification d'AgGaGeS₄. Dans ces conditions, la surfusion d'AgGaGeS₄ est de 86°C d'après la différence entre le point de fusion et le point de solidification. Bien que cette valeur dépende de plusieurs paramètres tels que la vitesse de refroidissement ou bien la qualité du creuset, nous pouvons dire que cette surfusion est relativement élevée. En comparaison, la surfusion de ZnGeP₂, composé élaboré dans la partie 3.4, n'est que de 20°C dans les mêmes conditions. Par conséquent, cette surfusion peut être responsable de la solidification brutale d'une grande quantité de matière dans l'ampoule de croissance, entraînant la formation simultanée de plusieurs cristaux [197]. Ce phénomène est néfaste à l'obtention d'un monocristal : la surfusion limite le phénomène de sélection d'un germe par la géométrie conique de l'ampoule. D'autre part, cette surfusion peut être responsable

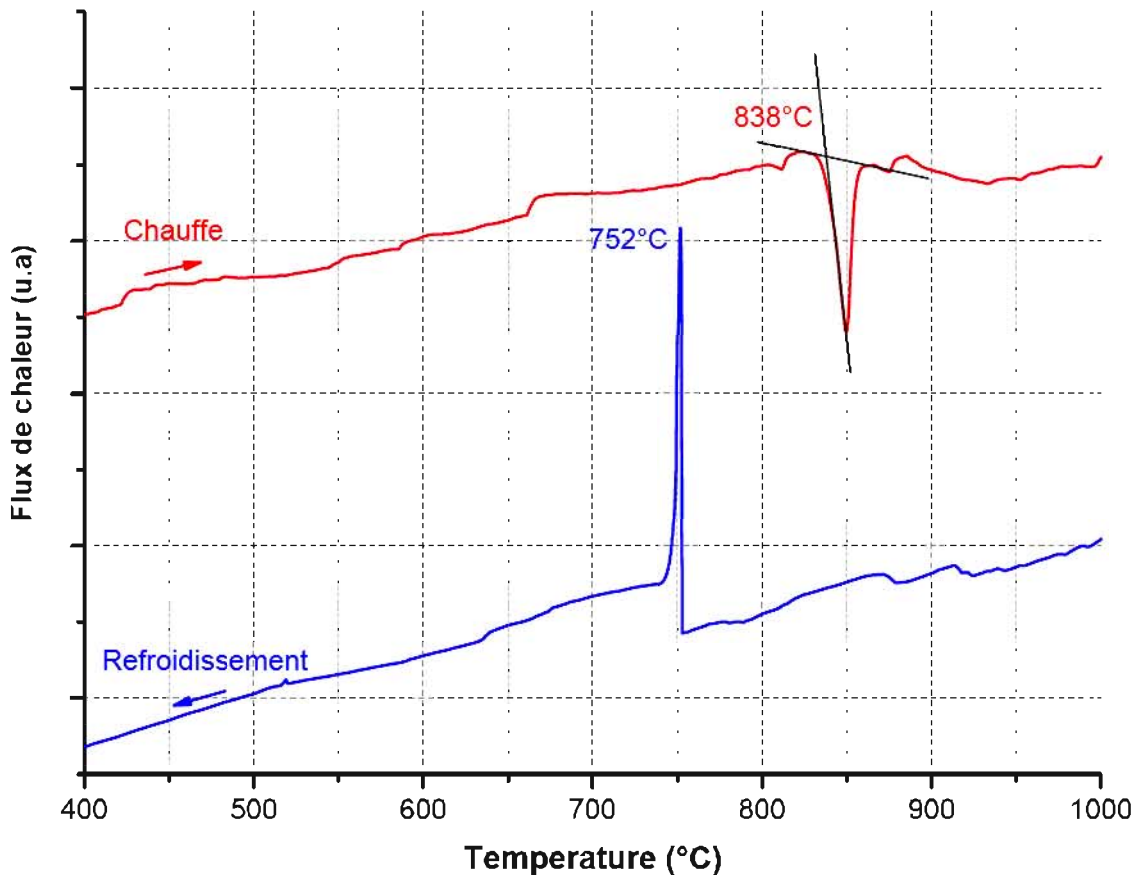


FIGURE 2.35 – Résultat d’une analyse par ATD en creuset fermé d’un échantillon polycristallin d’AgGaGeS₄.

de la décomposition de la phase AgGaGeS₄ lors de la cristallisation brutale [196], ce qui est un obstacle supplémentaire à l’obtention d’un monocristal.

Pour conclure, l’utilisation d’un creuset d’ATD fermé, mis au point sur mesure, a permis d’éviter la vaporisation du GeS₂ et d’étudier la surfusion du composé AgGaGeS₄. Cette surfusion, relativement importante, semble néfaste à l’obtention d’un monocristal et peut expliquer les résultats obtenus lors des croissances cristallines précédentes.

2.2.3.7 Croissance à partir d’un germe monocristallin

Nous avons réalisé la croissance à partir d’un germe monocristallin dans le but de limiter le phénomène de surfusion en fournissant un point de nucléation. L’utilisation d’un germe *a*, en revanche, nécessite l’obtention au préalable d’une quantité suffisante d’AgGaGeS₄ monocristallin. Certains lingots polycristallins obtenus à l’issue de la synthèse chimique possédaient de larges grains monocristallins de qualité suffisante pour extraire une amorce (Figure 2.36). La croissance cristalline a été réalisée sur celle-ci dans des conditions similaires aux dernières croissances (partie 2.2.3.5), à partir de polycristaux d’AgGaGeS₄ en proportion 45:55 (AgGaS₂:GeS₂). L’ampoule a été placée dans le four à une certaine hauteur, de manière à faire fondre les polycristaux sans faire fondre le



FIGURE 2.36 – Germe monocristallin (non orienté) taillé dans un grain issu d'un lingot d'AgGaGeS₄ obtenu après l'étape de synthèse.

germe. La vitesse de tirage était de $0,4 \text{ mm.h}^{-1}$ et le gradient au point de cristallisation de 12°C.cm^{-1} .

Le lingot obtenu après la première croissance cristalline réalisée dans ces conditions est visible sur la Figure 2.37(a). Contrairement à tous les essais de cristallogenèse précédant, celui-ci était entièrement cristallisé et avait une couleur orange transparente. On a observé plusieurs fissures et la présence de plusieurs grains monocristallins de taille importante, pouvant aller jusqu'à $31 \times 15 \times 12 \text{ mm}^3$. La présence de fissures peut être due à la solidification directe du mélange au contact du quartz qui induit de fortes contraintes mécaniques.

La formation de plusieurs grains monocristallins plutôt que d'un monocristal peut s'expliquer en regardant en détail l'ampoule après croissance cristalline (Figure 2.37(b)). Le germe, placé au début de l'expérience dans la partie conique de l'ampoule, était intact à l'issue de la cristallogenèse. On peut voir sur la Figure 2.37(b) qu'il est surmonté de "poudre" d'AGGS qui n'a pas fondue lors de l'expérience. Par conséquent, la croissance n'a pas démarré à partir du germe mais environ 20 mm au dessus de celui-ci, directement sur la poudre polycristalline. La poudre a servi d'amorce ce qui a permis de limiter le problème de surfusion mais a conduit à la formation de plusieurs grains. La position de départ que nous avons choisie n'était donc pas adaptée. Il faut souligner qu'il est difficile de connaître avec certitude le profil de température présent au sein de l'ampoule au cours de la cristallisation. En effet, pour le déterminer, nous avons effectué une translation en remplaçant l'ampoule par des thermocouples (Figure 2.23). Le gradient mesuré de cette façon n'est pas tout à fait identique au gradient présent dans l'ampoule au cours de la cristallogenèse. La présence de l'ampoule (quartz et matériau liquide/solide) a un effet sur ce gradient thermique induisant une certaine incertitude. Pour finir, nous avons choisi le point de départ de la cristallogenèse compte tenu du point de fusion d'AgGaGeS₄ déterminé par ATD qui est lui aussi lié à une incertitude ($\pm 3^\circ\text{C}$). Au final, ces différentes incertitudes ont rendu difficile la détermination exacte du gradient de température présent dans l'ampoule de croissance ce qui a conduit à une erreur concernant le positionnement de départ de l'ampoule.

Tout d'abord, nous avons cherché à déterminer la direction de croissance du cristal.

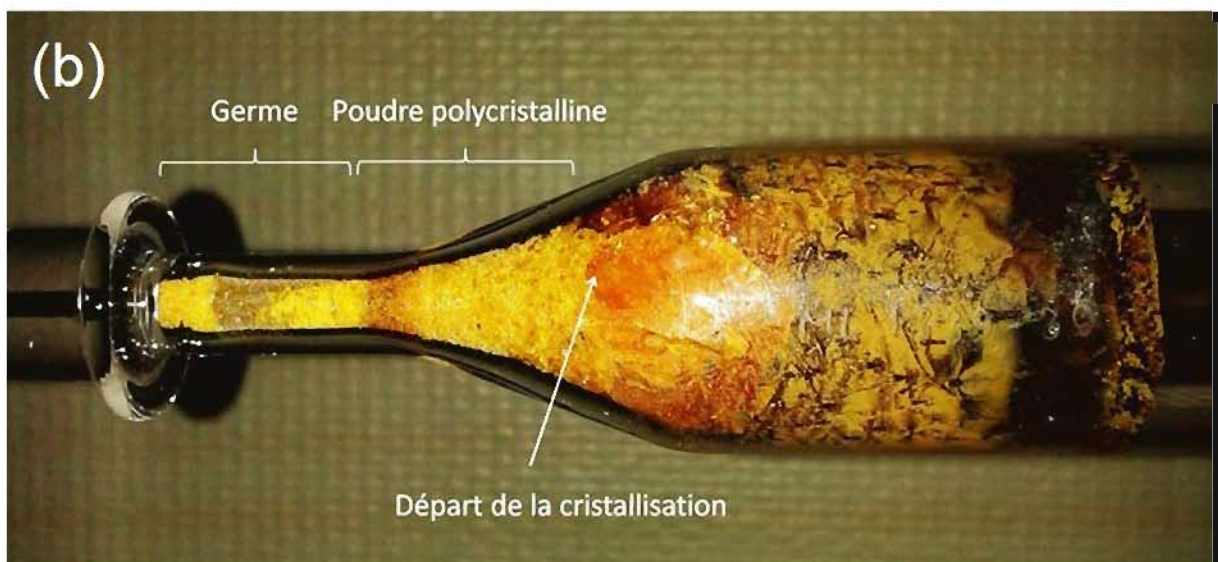


FIGURE 2.37 – Photographies du lingot (a) extrait de l'ampoule de croissance (b) à l'issue de l'étape de cristallogénèse effectuée à partir d'un germe (partie 2.2.3.7).

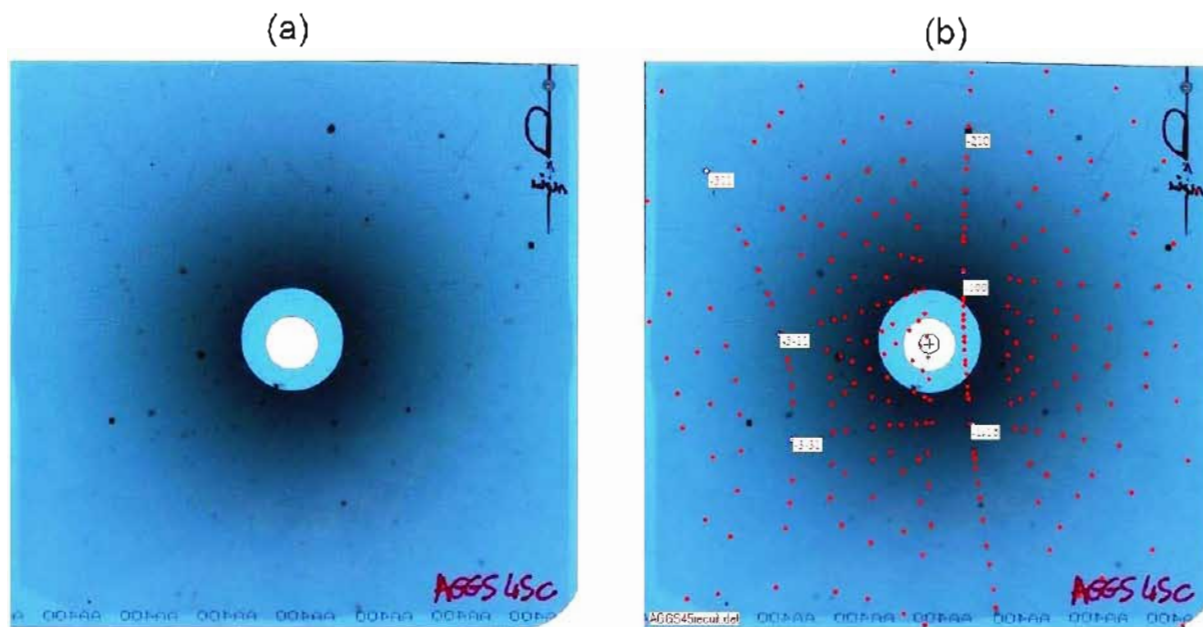


FIGURE 2.38 – Cliché de Laue effectué sur une face perpendiculaire à la direction de cristallisation (tête du lingot) (a) et indexation des taches de diffraction (b) (OrientExpress).

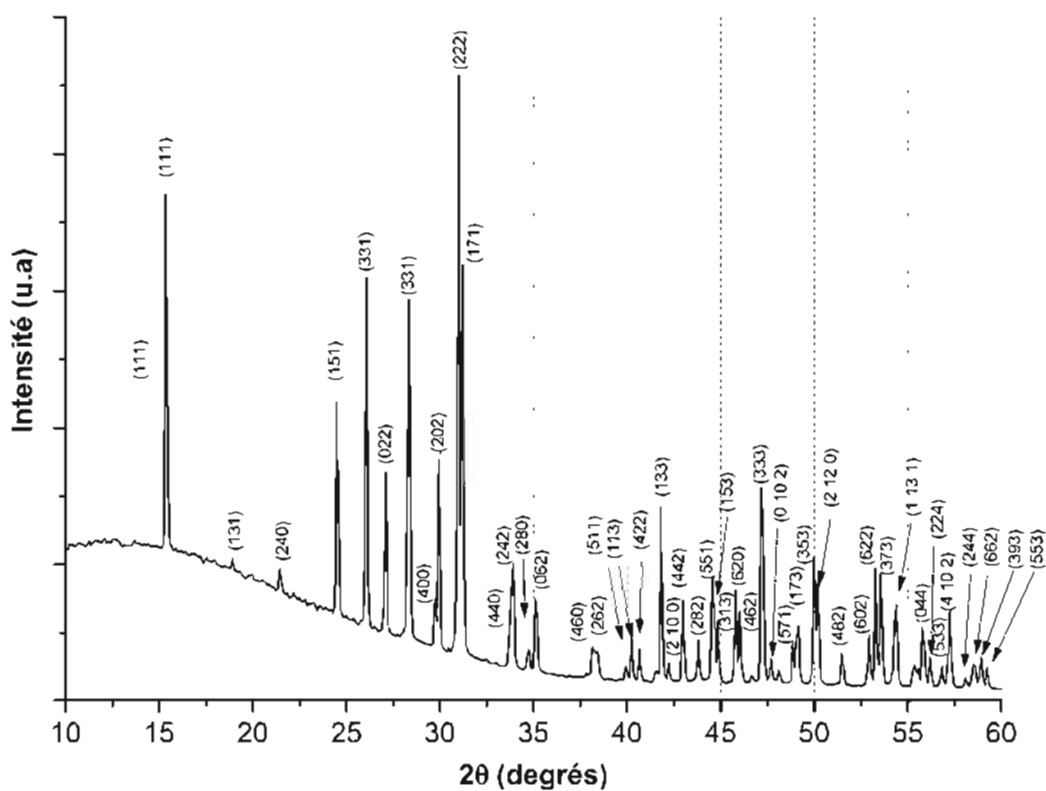


FIGURE 2.39 – Diagramme de DRX d'un échantillon issu du cristal obtenu après croissance cristalline avec germe (partie 2.2.3.7) et indexation des raies correspondant à la phase AgGaGeS₄ (JCPDS 72-1912).

TABLE 2.2 – Résultats d'analyses EDS effectuées sur plusieurs points d'un échantillon issu du lingot d'AgGaGeS₄

Échantillons	Point	Éléments en % at ($\pm 3\%$)			
		Ag	Ga	Ge	S
Lingot	1	13,6	11,7	14,0	60,7
	2	13,5	11,8	14,1	60,6
	3	13,6	11,9	14,0	60,5



FIGURE 2.40 – Monocristal d'AgGaGeS₄ taillé et poli issu du lingot brut de croissance présenté sur la Figure 2.37.

Pour cela, nous avons caractérisé, par la méthode de Lauë, un échantillon de face perpendiculaire à la direction de cristallisation (prélevé en tête de lingot) (Figure 2.38(a)). On peut voir sur la Figure 2.38(b) que les cristaux ont poussé approximativement selon la direction (100).

Ensuite, des échantillons issus du cristal ont été broyés et analysés par DRX (Figure 2.39). Les raies présentes sur les différents diagrammes correspondaient toutes à celles de la phase AgGaGeS₄.

Des analyses par MEB-EDS ont ensuite été réalisées dans le but de confirmer ce résultat. Une seule phase a été identifiée sur les clichés de microscopie. Des analyses EDS ont été effectuées, tous les 2 mm, sur une coupe longitudinale d'un échantillon monocristallin de 1 cm² afin de vérifier l'homogénéité du cristal. Les résultats, rapportés dans le tableau 2.2, indiquent que la phase en présence est homogène et correspond au composé AgGaGeS₄ compte tenu de la limite de précision de la mesure effectuée sans étalons (3% atomiques par éléments).

Un monocristal d'AGGS a été taillé dans le lingot et poli afin d'étudier les propriétés optiques du matériau. Ce monocristal avait pour dimensions 10 x 10 x 5 mm³ (Figure 2.40).

Des défauts macroscopiques et des variations de couleurs ont été observés à l'œil nu. Ces défauts peuvent être dus, d'une part, à une mauvaise homogénéisation durant l'étape de croissance cristalline qui a entraîné des variations locales de stœchiométrie. D'autre part, ils peuvent provenir de la précipitation d'une des phases de la solution solide

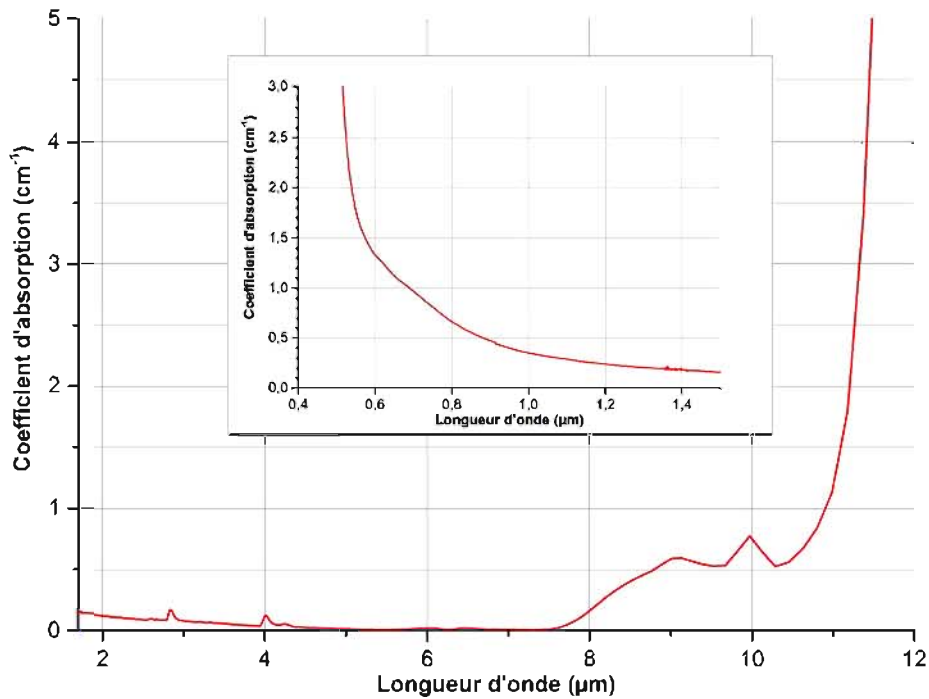


FIGURE 2.41 – Absorption optique dans le moyen infrarouge de l'échantillon d'AGGS brut de croissance (épaisseur : 4,4 mm).

composant le cristal suite à la dissociation de cette phase au front de cristallisation [157].

La transmission optique de cet échantillon a été mesurée en utilisant un spectromètre Nicolet 5700 FT-IR pour le domaine du moyen infrarouge (1,5 à 14 μm) et un spectromètre Cary 6000i (Varian) pour les domaines de l'UV et du proche infrarouge (0,35-1,7 μm). La variation du coefficient d'absorption dans le moyen infrarouge est présentée sur la Figure 2.41. D'après ces caractérisations, l'échantillon est transparent de 0,5 à 11,5 μm . On note toutefois une diminution de la transparence à partir de 8 μm . La limite de transparence vers les courtes longueurs d'onde est de 0,49 μm . Cette longueur d'onde correspond à une énergie de bande interdite (bandgap) de 2,53 eV qui est inférieure à la valeur de 2,78 eV rapportée par Badikov et al [143]. Le déplacement de cette limite de transparence vers des longueurs d'ondes plus importantes peut être dû à la présence de centres diffusant ou absorbant.

Le coefficient d'absorption est inférieur à 0,1 cm^{-1} entre 2 et 8 μm , ce qui indique la bonne qualité optique du cristal. Par ailleurs, on note la présence de petits pics d'absorption à environ 3, 4 et 10 μm . Ces absorptions peuvent provenir d'une contamination liée à la présence de traces d'eau lors du procédé. En effet, l'absorption à 4 μm peut être attribuée aux vibrations de la liaison H-S. Ce type d'absorption a été observée dans des échantillons de verre d'As₂S₃ (H-S) et dans des cristaux d'AgGaSe₂ (H-Se) à des longueurs d'ondes différentes. D'autre part, l'absorption à 10 μm peut être attribuée aux vibrations de la liaison -OH [142, 198]. Ces absorptions réduisent ainsi fortement la qualité optique de notre échantillon.

Par ailleurs, la conductivité thermique d'un échantillon monocristallin (non orienté) a été mesurée à température ambiante. Pour cela, un conductimètre C-Term TCI (Setaram) a été utilisé. Le capteur TCI est basé sur la technique de source plane transitoire

modifiée, "Modified Transient Plane Source" (MPTS). Il utilise un capteur réflecteur thermique interfacial et unilatéral qui émet une source de chaleur constante et passagère sur l'échantillon [199] conduisant à une augmentation légère de température ($\leq 2^\circ\text{C}$). Cette augmentation de température conduit à une variation de tension aux bornes du capteur qui est utilisée pour déterminer la conductivité thermique. Des échantillons de référence ont été utilisés pour calibrer l'appareil. Les mesures ont indiqué une conductivité thermique de $0,4 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ concordant avec la valeur de $0,399 \pm 0,002 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ rapportée dans [142].

En conclusion, la solidification du mélange liquide sur la poudre polycristalline a permis de limiter le problème de surfusion et d'obtenir un lingot cristallisé d'AgGaGeS₄. Le cristal était composé de plusieurs grains monocristallins de grande taille. La mesure de la conductivité thermique d'un échantillon monocristallin a indiqué une valeur de $0,4 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. Les monocristaux caractérisés avaient une transparence comprise entre $0,5$ et $11,5 \mu\text{m}$ et un coefficient d'absorption assez faible ($< 0,1 \text{ cm}^{-1}$) entre 2 et $8 \mu\text{m}$. En effet, une diminution de la transparence à partir de $8 \mu\text{m}$ a été observée. En revanche, la présence de plusieurs défauts a été relevée (traces d'eau, variations locales de stœchiométrie). Ainsi, nous avons cherché à corriger ces différentes imperfections pour améliorer la qualité des cristaux.

2.2.3.8 Traitement thermique

2.2.3.8.1 Principe

De manière générale, les traitements thermiques ou recuits sont couramment utilisés pour modifier les propriétés physiques ou chimiques d'un matériau. Ils permettent en général de faciliter la relaxation de contraintes pouvant s'être accumulées dans le matériau au cours de son élaboration, les contraintes pouvant provenir de stress thermiques ou mécaniques. Les recuits consistent à effectuer un cycle de chauffe, avec une montée en température, suivie d'un palier, puis d'un refroidissement avec un contrôle particulier de la température au cours des différentes étapes. L'augmentation de la température permet d'accélérer le processus spontané thermodynamique par lequel le matériau tend à revenir vers un état d'équilibre, la chaleur favorisant la diffusion des atomes. Ce processus est couramment utilisé en métallurgie pour diminuer la présence de dislocations dans un métal et ainsi augmenter sa ductilité. En microélectronique, les recuits peuvent être utilisés pour favoriser la diffusion d'un dopant au sein d'un semi-conducteur. Concernant les monocristaux, les traitements thermiques sont utilisés pour améliorer la qualité des cristaux bruts obtenus après l'étape de cristallogenèse [4, 122, 183, 200]. Dans le cas des lingots obtenus par la méthode Bridgman, les traitements thermiques permettent notamment de diminuer les contraintes mécaniques provenant de la solidification directe du mélange au contact du réacteur. D'autre part, ils permettent d'améliorer la transparence des cristaux en réduisant, par exemple, la présence de précipités dus à la dissociation de la solution solide au front de cristallisation [122, 157, 196].

2.2.3.8.2 Méthode

Une ampoule, schématisée sur la Figure 2.42, a été spécialement conçue à l'ONERA (fabriquée par Multi-lab) pour effectuer ce type de traitements [122]. L'échantillon à recuire a été inséré dans l'ampoule qui peut être fermée par l'utilisation d'un bouchon rodé. Ceci permet d'effectuer un recuit sous vide statique lorsque le bouchon est en position fermée

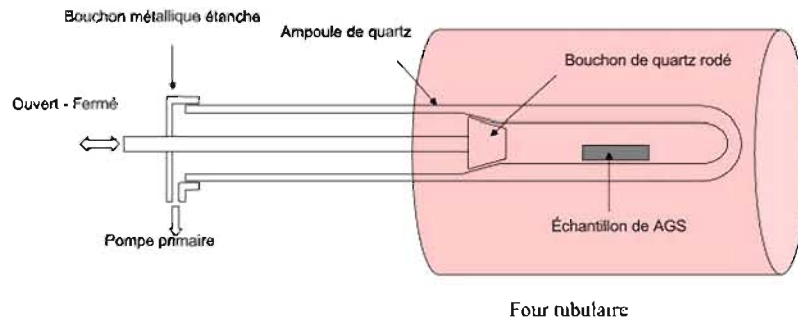


FIGURE 2.42 – Schéma de principe de la technique de recuit.



FIGURE 2.43 – Photographie du four utilisé pour les traitements de recuits.

ou dynamique lorsque celui-ci est ouvert. Il est aussi possible d'effectuer une combinaison de vide statique et dynamique en alternant les phases avec bouchon ouvert/fermé ce qui peut être efficace pour le traitement de certains matériaux comme AgGaS₂ [122].

Nous avons vu précédemment qu'AgGaGeS₄ pouvait se dissocier à haute température par vaporisation du GeS₂. Un vide dynamique aurait donc pour effet de créer des lacunes de sulfure de germanium dans le cristal ce qui aurait pour conséquence de diminuer sa qualité optique. Ainsi, le traitement a été réalisé sous vide statique. L'échantillon à traiter ainsi que de la poudre d'AGGS ont été introduits dans l'ampoule. La poudre a pour effet de saturer l'atmosphère en composants volatils ce qui limite la vaporisation et la déviation de composition de l'échantillon à traiter. La température du four (Figure 2.43) a été augmentée jusqu'à 600°C à 3°C.min⁻¹. Après 250 h, le four a été refroidi à 0,5°C.min⁻¹ jusqu'à température ambiante. L'échantillon récupéré après recuit est visible sur la Figure 2.44. Celui-ci a une couleur jaune alors que l'échantillon brut avait auparavant une couleur orange. D'autre part, on a noté une nette diminution des inhomogénéités de couleur observées précédemment dans l'échantillon brut de croissance.

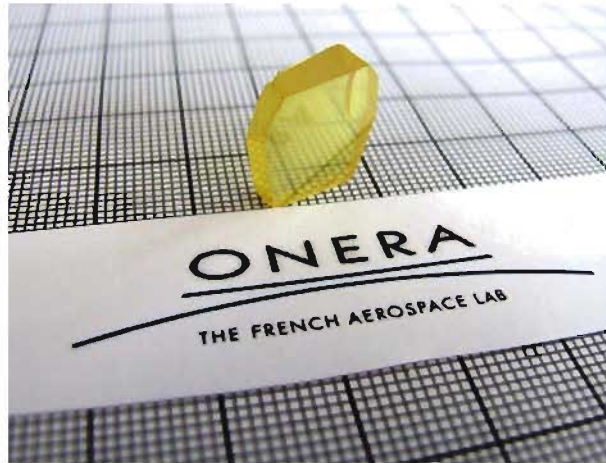


FIGURE 2.44 – Photographie du monocristal d'AgGaGeS₄ après traitement thermique

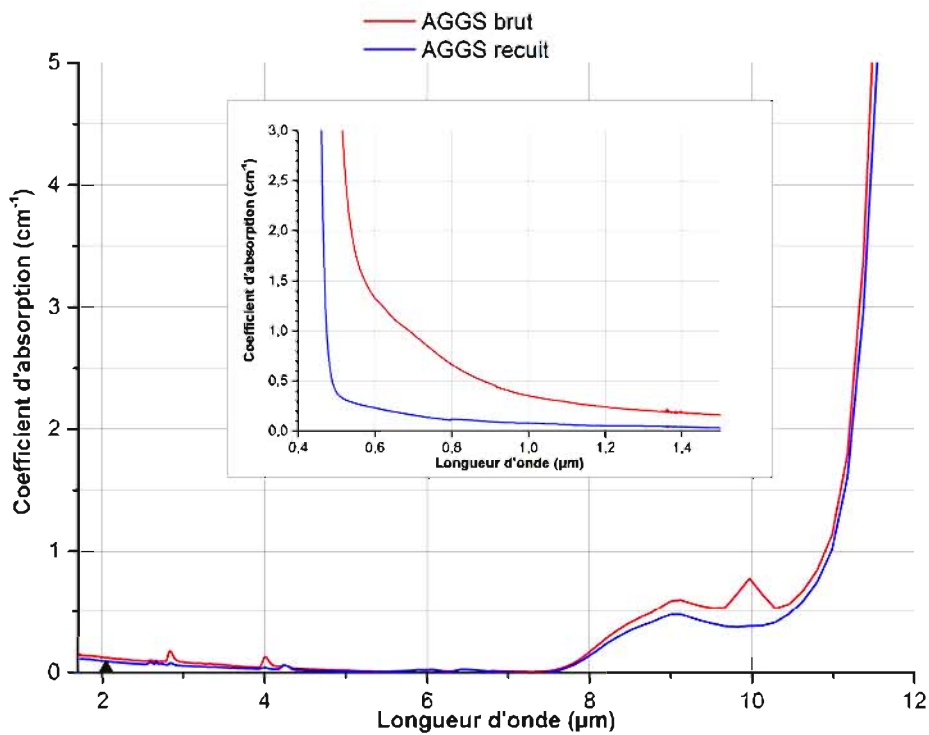


FIGURE 2.45 – Comparaison de l'absorption optique dans le moyen infrarouge d'un monocristal d'AGGS avant (épaisseur : 4,4 mm) et après recuit thermique (épaisseurs : 3,7 mm) et mesure laser effectuée à 2,05 μm (triangle) sur l'échantillon recuit.

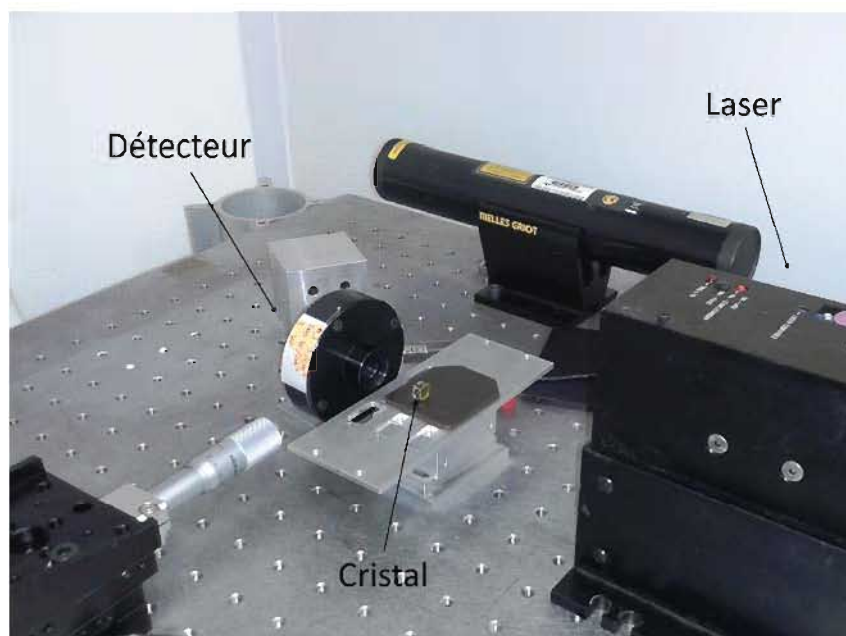


FIGURE 2.46 – Photographie du montage utilisé pour la mesure de la transmission des cristaux à 2,05 et 1,064 μm .

L'échantillon recuit a été caractérisé optiquement afin de déterminer l'effet du traitement thermique sur la transmission. La variation du coefficient d'absorption dans le moyen infrarouge est visible sur la Figure 2.45. Le coefficient d'absorption est cette fois inférieur à $0,1 \text{ cm}^{-1}$ entre 0,9 et 8 μm , ce qui indique la bonne qualité optique du cristal. Par ailleurs, les pics d'absorptions (à 3, 4 et 10 μm) qui étaient présents avant recuit ont totalement disparu. D'autre part, la limite de transparence vers les courtes longueurs d'onde a été déplacée de 0,49 à 0,45 μm ce qui correspond à une énergie de bande interdite (bandgap) de 2,78 eV. Cette valeur coïncide parfaitement avec celle rapportée dans la littérature par Badikov et al [143]. Ainsi, le recuit a permis de réduire ou d'éliminer les défauts responsables du déplacement de cette limite de transparence vers des longueurs d'ondes plus importantes d'où le changement de couleur du cristal, qui est passé d'orange à jaune après recuit.

D'autre part, en complément des mesures précédentes, la transmission de l'échantillon a été mesurée à 2,05 μm en utilisant un laser continu fibré dopé thulium (20 KHz, 100-400 ns, puissance crête 1 kW) [201]. Cette méthode consiste à faire passer un faisceau laser de puissance connue à travers l'échantillon à caractériser puis, à l'aide d'un détecteur placé derrière l'échantillon, à mesurer la puissance de faisceau en sortie (Figure 2.46). Le faisceau incident avait une puissance moyenne de 46 mW et la puissance mesurée après le passage au travers du cristal d'AgGaGeS₄ était en moyenne de 33 mW. En tenant compte des pertes de Fresnel dues à la réflexion, la transmission était de 98% (épaisseur : 4,4 mm) ce qui correspond à un coefficient d'absorption de $0,04 \text{ cm}^{-1}$ d'après les équations de Sellmeier rapportées par Das et al. [202].

Par ailleurs, la conductivité thermique a été mesurée après recuit sur le même échantillon caractérisé précédemment. Les mesures ont indiqué une conductivité thermique de $0,44 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$, 10% supérieure à celle mesurée avant recuit. Cette augmentation de la conductivité thermique peut être liée à la diminution de la présence de défauts dans le cristal recuit.

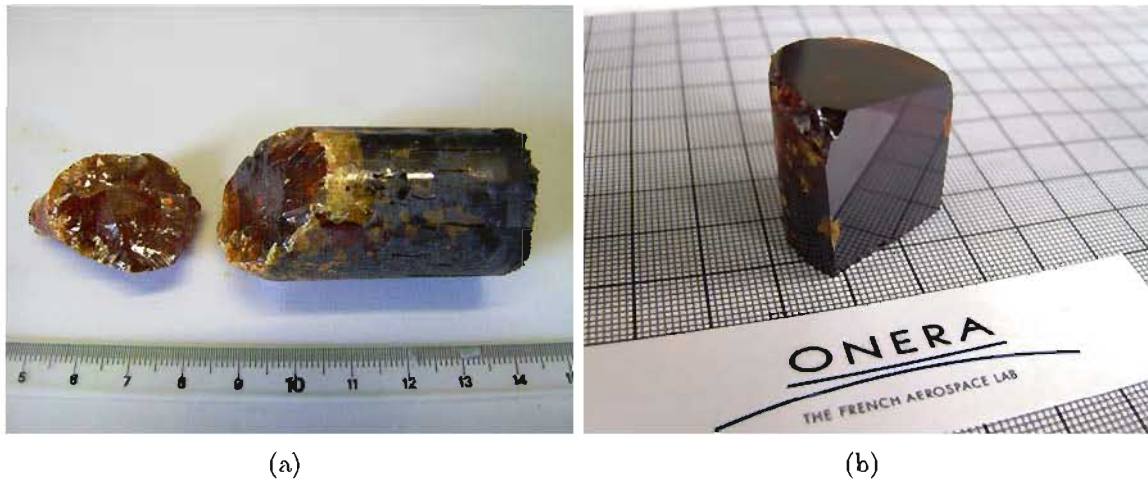


FIGURE 2.47 – Lingot obtenu après croissance cristalline (a) effectuée à partir d'un mélange stœchiométrique de polycristaux et monocristal extrait de ce lingot (b) (Partie 2.2.3.9).

Le traitement thermique a permis d'améliorer la qualité du cristal. Les pics d'absorption présents avant recuit ont disparu et la transparence aux courtes longueurs d'ondes a été améliorée. De plus, la conductivité thermique a été augmentée de 10%. Il faut cependant noter que malgré ces améliorations, le cristal présentait toujours quelques inhomogénéités de couleur visibles à l'œil nu, pouvant provenir de variations locales de la composition. Soulignons toutefois que ces inhomogénéités ont été sensiblement réduites par le traitement thermique.

Lors de cette étape, le lingot a été obtenu à partir de polycristaux de composition 45:55 (AgGaS₂:GeS₂). Les inhomogénéités observées peuvent donc provenir de l'excès de GeS₂, qui aurait pu précipiter lors du refroidissement. Un recuit statique/dynamique pourrait ainsi avoir un intérêt, comme cela a été montré dans [122]. Cependant, avant d'effectuer ce type de traitement, nous avons cherché à effectuer des croissances cristallines à partir d'un mélange stœchiométrique de polycristaux pour obtenir des cristaux de meilleure qualité.

2.2.3.9 Croissance cristalline à partir d'un mélange stœchiométrique

Lors de l'expérience précédente, la croissance cristalline n'a pas débuté directement sur le germe monocristallin mais environ 20 mm au-dessus ce qui a conduit à la formation d'un lingot constitué de plusieurs grains monocristallins. Ainsi, le placement initial de l'ampoule a été modifié afin de démarrer la croissance sur le germe. Compte tenu des observations faites lors de la croissance précédente, l'ampoule a été placée environ 25 mm au-dessus du point initial de l'expérience précédente. D'autre part, afin d'éviter la présence d'un excès de GeS₂ dans le cristal final, l'expérience a été réalisée à partir d'un mélange stœchiométrique de polycristaux d'AgGaGeS₄. Le gradient au point de fusion était 12°C.cm⁻¹ et la vitesse de tirage de 0,4 mm.h⁻¹. Le lingot récupéré à l'issue de la première croissance effectuée dans ces conditions était constitué majoritairement de deux gros grains monocristallins (Figure 2.47-a) dont le plus gros avait une dimension de 30 x 30 x 15 mm³ (Figure 2.47-b).

On peut voir sur une photographie de l'ampoule de croissance à l'issue de la cristallo-



FIGURE 2.48 – Photographie de l'ampoule après croissance cristalline réalisée à partir d'un mélange stœchiométrique de polycristaux (Partie 2.2.3.9).

genèse (Figure 2.48) que le germe que nous avons initialement placé dans la partie mince a totalement fondu. D'autre part, la partie située à l'extrémité inférieure de l'ampoule n'a pas cristallisé et a un aspect fritté comme cela a été observé précédemment dans la partie 2.2.3.5. La DRX a indiqué que cette partie était composée d'un mélange des phases AgGaGeS₄, AgGaS₂ et GeS_x. En revanche, la partie cristallisée située au dessus de cette zone avait pour composition AgGaGeS₄.

Pour expliquer ce résultat, nous avons formulé l'hypothèse suivante. Lors de la première phase de chauffe de notre mélange, avant cristallisation, la poudre située au dessus du germe a été mise en fusion. Néanmoins, le germe n'épousait pas parfaitement les parois de l'ampoule, une partie du liquide en fusion a donc pu s'écouler le long des parois et s'accumuler au fond de l'ampoule. L'extrémité inférieure du germe ayant un diamètre et un volume très faible, le contact direct avec le liquide a pu entraîner sa fusion. Cette partie de l'ampoule se trouvant dans une zone inférieure au point de fusion d'AgGaGeS₄, le mélange liquide s'est solidifié brutalement. Comme cela a été observé précédemment (Partie 2.2.3.5), la cristallisation brutale du mélange a entraîné la décomposition de la phase AgGaGeS₄ en un mélange des phases AgGaS₂ et GeS_x.

2.2.3.10 Croissance cristalline à partir d'un germe orienté

La croissance cristalline n'a pas débuté directement sur le germe monocristallin lors de l'expérience précédente car celui-ci, n'épousant pas parfaitement les parois de l'ampoule, a en partie fondu au contact du mélange liquide l'entourant. L'objectif a donc été d'améliorer la forme du germe afin qu'il épouse parfaitement les parois de l'ampoule de façon à empêcher le mélange liquide présent au dessus de celui-ci de couler le long des parois. Par ailleurs, le monocristal utilisé pour tailler le germe avait préalablement été orienté par méthode de Laué ce qui a permis de tailler le germe selon une direction cristallographique particulière. Lors des croissances réalisées à partir de germes non orientés, les cristaux avaient approximativement poussé selon la direction (100). Nous avons donc



FIGURE 2.49 – Photographie de deux monocristaux (a) extraits du lingot monocristallin obtenu lors de la croissance cristalline réalisée à partir d'un mélange stœchiométrique de polycristaux et d'un germe orienté selon la direction (100) ; Photographie de l'ampoule après croissance cristalline (partie 2.2.3.10).

choisi d'orienter le germe selon cette direction cristallographique qui semblait être l'une des directions de croissance naturellement privilégiée.

La croissance a été réalisée, comme lors de la précédente, à partir d'un mélange de polycristaux d'AgGaGeS₄ introduits en proportion stœchiométrique. Le gradient au point de fusion était $12^{\circ}\text{C}\cdot\text{cm}^{-1}$ et la vitesse de tirage de $0,4\text{ mm}\cdot\text{h}^{-1}$. Le lingot récupéré à l'issue de la croissance était en apparence entièrement monocristallin. Cependant, il présentait de nombreuses fissures et s'est brisé en deux parties lors du démoulage (Figure 2.49(a)). Comme nous l'avons vu précédemment, la présence de nombreuses fissures peut être liée à la solidification directe du mélange dans l'ampoule de croissance.

Par ailleurs, le monocristal obtenu présentait à sa surface plusieurs petits grains monocristallins (Figure 2.49(b)). La croissance de ces grains peut provenir des imperfections des parois internes de l'ampoule de croissance. Les rugosités ont pu perturber le front de cristallisation et servir de points de nucléation parasite. Par ailleurs, la croissance de ces grains en surface du monocristal a certainement induit un fort stress mécanique qui a causé la fracture du cristal.

Pour éliminer ces problèmes, nous avons envisagé de déposer un film mince d'un composé inerte, tel quel le graphite ou le nitrure de bore, sur les parois internes de l'ampoule. Ceci pourrait "gommer" les défauts présents à la surface de la paroi de l'ampoule, limiter l'adhésion au quartz et les nucléations parasites.

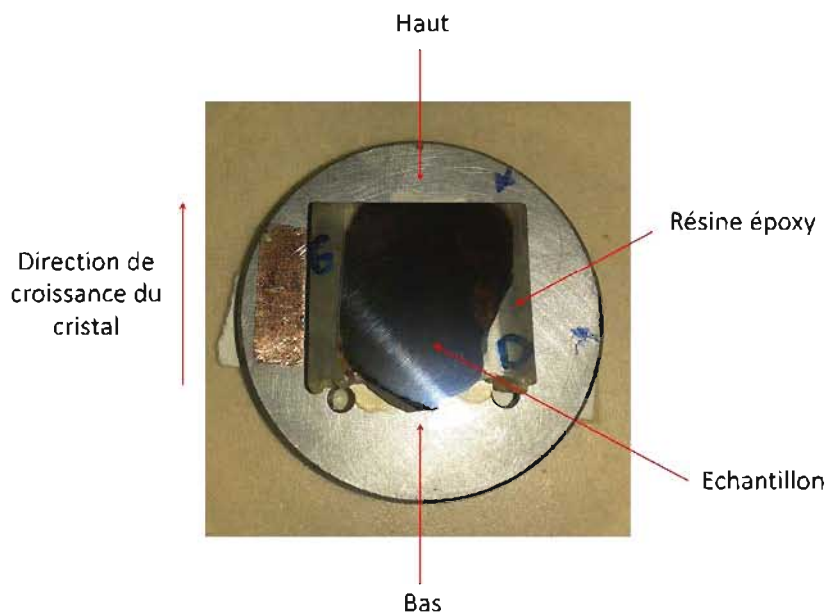


FIGURE 2.50 – Photographie de la coupe frontale réalisée sur cristal d'AgGaGeS₄ pour l'étude de l'homogénéité du cristal.

2.2.4 Caractérisations

2.2.4.1 Détermination de l'homogénéité chimique d'un lingot d'AGGS par EDS

Nous avons cherché à déterminer l'homogénéité chimique des cristaux élaborés. Pour cela, nous avons réalisé une coupe longitudinale sur un monocristal d'AGGS (le long de l'axe de croissance), obtenu à partir d'un germe et d'une charge de polycristaux de composition stœchiométrique (Figure 2.50). L'échantillon a été enrobé dans une résine époxy afin de limiter la formation de fissures pendant la découpe. Il a ensuite été poli mécaniquement avec du papier SiC. Les caractérisations ont été réalisées par la laboratoire de microscopie du département matériaux et structures métalliques de l'ONERA (DMSM).

Cartographie spectrale EDS en mode déplacement platine (grand pas d'échantillonnage)

La technique MEB/EDS a été utilisée pour déterminer la composition chimique du cristal à l'échelle macroscopique. Étant donné la taille de l'échantillon (26 x 20 mm²), une cartographie spectrale EDS classique (mode déplacement faisceau) ne peut couvrir des zones aussi larges. En effet, cette méthode consiste à déplacer le faisceau d'électrons focalisé en chaque point d'analyse pour y acquérir un spectre EDS. Ceci n'est donc pas adapté pour effectuer une analyse automatisée sur une zone large. Ainsi, nous avons utilisé le mode déplacement platine qui permet de couvrir des zones centimétriques. A l'instar de la cartographie spectrale EDS classique, il s'agit également d'effectuer une cartographie et d'acquérir un spectre EDS pour chaque point de mesure. Cependant, dans ce cas, on procède à un déplacement de la platine et non du faisceau.

Dans un premier temps, une première cartographie chimique rapide a été effectuée (dimension du champs : 41 x 50 points de mesure), avec un pas d'échantillonnage important

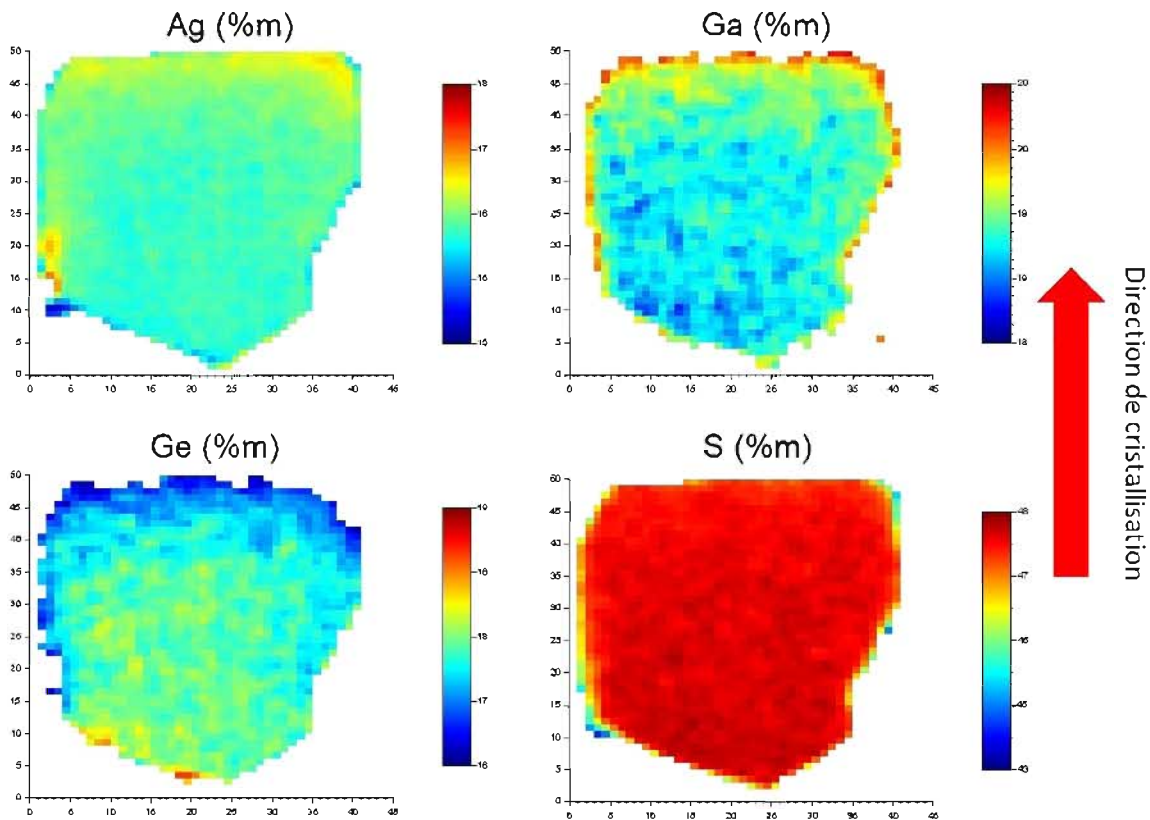


FIGURE 2.51 – Cartographie EDS de variation de la teneur des éléments Ag, Ga, Ge et S en pourcentage massique, effectuée sur la coupe frontale présentée sur la Figure 2.50 (analyse sans témoins).

(550 μm). Cette première analyse avait pour but, d'une part, d'avoir une image d'ensemble de l'homogénéité chimique de l'échantillon. D'autre part, elle a permis de déterminer si la méthode EDS était bien adaptée au problème posé. Un microscope électronique à balayage de marque ZEISS DSM962 a été utilisé pour cette expérience. L'analyse a été effectuée sans témoins, à 20 kV, avec un temps d'acquisition de 2 s par spectre. Les résultats de cette cartographie sont présentés sur la Figure 2.51. On constate la présence d'hétérogénéités chimiques à plusieurs niveaux. Tout d'abord, on observe sur les cartographies de l'argent et du gallium, un passage des nuances bleues-vertes aux nuances jaunes-rouges entre le bas et le haut de l'échantillon. Ceci indique qu'il y a eu un enrichissement de la teneur de ces éléments au cours de la croissance cristalline. Cet enrichissement est confirmé par le fait que selon cette même direction, on observe un appauvrissement de la teneur des deux autres éléments (soufre et germanium) avec un passage des nuances rouges-jaunes aux nuances vertes-bleues. Par ailleurs, un second type de variations plus locales est également visible. On observe la présence de zones hétérogènes, des "taches", sur toute la surface de l'échantillon. Cependant, la faible définition spatiale (grand pas d'échantillonnage) ne permet pas de caractériser finement cette seconde hétérogénéité chimique. Ceci nous a poussé à effectuer une seconde cartographie avec un pas d'échantillonnage plus fin. Néanmoins, afin de quantifier les variations observées, nous avons tout d'abord effectué des analyses quantitatives avec témoins dans les zones hautes et basses de l'échantillon.

Analyses EDS quantitatives avec témoin

Ces analyses ont été effectuées à 15 kV, avec un balayage de zone de 800 x 800 μm , en utilisant un témoin FeS₂ pour le soufre, GaP pour le gallium et les éléments purs pour le germanium et l'argent. Dans chaque zone, haute et basse, six spectres ont été acquis dans six emplacements différents. Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau 2.3. Tout d'abord, la somme des pourcentages massiques de chaque élément est proche de 100 % ce qui indique que la méthode d'analyse est fiable. L'écart type est expérimental, calculé sur les 6 valeurs obtenues. Il donne une indication sur la précision relative de la mesure pour chacun des éléments. Pour chaque élément, l'écart type est faible (0-0,2) ce qui indique également une bonne fiabilité de la mesure. D'autre part, on observe une augmentation de la teneur en argent et gallium entre les parties basses et hautes de l'échantillon ainsi qu'une diminution de la teneur en germanium et soufre. Plus précisément, dans le bas de l'échantillon, on observe que la teneur en gallium est supérieure à la valeur attendue tandis que celles de l'argent, du germanium et du soufre sont inférieures. Dans le haut de l'échantillon, les teneurs en gallium et argent sont supérieures aux valeurs attendues tandis que celles en germanium et en soufre sont inférieures. Ainsi, cette analyse quantitative confirme les observations faites sur les cartographies précédentes concernant la variation de l'homogénéité en fonction de la direction de croissance. Afin de caractériser les hétérogénéités locales observées sur les cartographies, nous avons effectué une seconde cartographie plus fine.

Cartographie spectrale EDS en mode déplacement platine (faible pas d'échantillonnage)

Une seconde cartographie chimique plus fine a été effectuée (dimension du champs : 117 x 129 points de mesure), avec un pas d'échantillonnage plus petit (200 μm). Un microscope électronique à balayage MERLIN, possédant une meilleure résolution que le ZEISS DSM962 utilisé auparavant, a été utilisé pour cette expérience. L'analyse a été effectuée à 15 kV. Pour cette cartographie, l'acquisition a été paramétrée de manière à obtenir des spectres optimisés pour la quantification en chaque point d'analyse de la cartographie. Une analyse quantitative avec témoin a été réalisée sur les données de cette cartographie. La somme des pourcentages atomiques de chaque éléments est d'environ 99%, ce qui concorde avec les résultats obtenus lors de l'analyse quantitative avec témoins.

Les résultats de cette cartographie sont présentés sur la Figure 2.52. Tout d'abord, on observe des variations chimiques similaires à celles de la première cartographie avec un enrichissement en argent et germanium et un appauvrissement en germanium et soufre, entre le bas et le haut de l'échantillon. En revanche, par rapport à la première cartographie spectrale, on observe que les "taches" observées précédemment ont ici la forme de canaux. D'après les images de cartographie, ces canaux sont apparemment pauvres en germanium/soufre ou riches en gallium/argent. Cependant, la résolution spatiale n'est pas suffisante pour pouvoir déterminer la composition de ces canaux avec précision. Pour cela, il est prévu de réaliser une cartographie classique sur une zone restreinte de l'échantillon. Par ailleurs, par rapport à la première cartographie (Figure 2.51), il faut souligner que cette cartographie chimique (Figure 2.52) est quantitative. Les variations des teneurs en Ag, Ga, Ge et S visibles sur la cartographie correspondent à des variations quantitatives réelles.

Discussion

Pour expliquer les résultats obtenus lors de ces caractérisations, nous avons formulé les

TABLE 2.3 – Concentrations massiques et théoriques des différents éléments (Ag, Ga, Ge, S) déterminées par analyse MEB/EDS dans les parties Hautes et Basses du cristal d'AGGS ; l'écart type affiché est un écart type expérimental sur les six mesures qui est un indicateur de l'homogénéité chimique locale.

		Pourcentage massique (%)					Pourcentage atomique (%)			
		S	Ga	Ge	Ag	total	S	Ga	Ge	Ag
Théorique		33,9	18,4	19,2	28,5	100	57,1	14,3	14,3	14,3
Bas	1	32,9	20,6	17,4	28,1	99,0	56,4	16,2	13,1	14,3
	2	32,8	20,8	17,3	27,6	98,6	56,3	16,5	13,2	14,1
	3	33,0	20,5	17,4	27,6	98,6	56,5	16,2	13,2	14,1
	4	32,7	20,6	17,4	27,6	98,3	56,3	16,7	13,0	14,1
	5	32,8	20,7	17,4	27,6	98,5	56,3	16,7	13,0	14,1
	6	32,1	20,6	17,4	27,8	98,6	56,1	16,4	13,1	14,4
	Moyenne	32,8	20,7	17,4	27,7	/	56,3	16,4	13,1	14,2
	Écart type	0,1	0,1	0,0	0,2	/	0,1	0,2	0,1	0,1
Haut	1	32,6	21,6	16,7	28,8	99,6	55,7	17,0	12,6	14,6
	2	32,5	21,5	16,6	29,2	99,8	55,6	17,0	12,5	14,9
	3	32,5	22,2	15,8	28,8	99,2	55,8	17,5	12,0	14,7
	4	32,4	21,7	16,4	28,9	99,4	55,7	17,1	12,4	14,7
	5	32,6	21,6	16,2	29,1	99,6	55,9	17,0	12,2	14,8
	6	32,5	21,5	16,4	29,2	99,7	55,7	17,0	12,4	14,8
	Moyenne	32,5	21,7	16,3	29,0	/	55,7	17,1	12,4	14,8
	Écart type	0,1	0,2	0,3	0,2	/	0,1	0,2	0,2	0,1

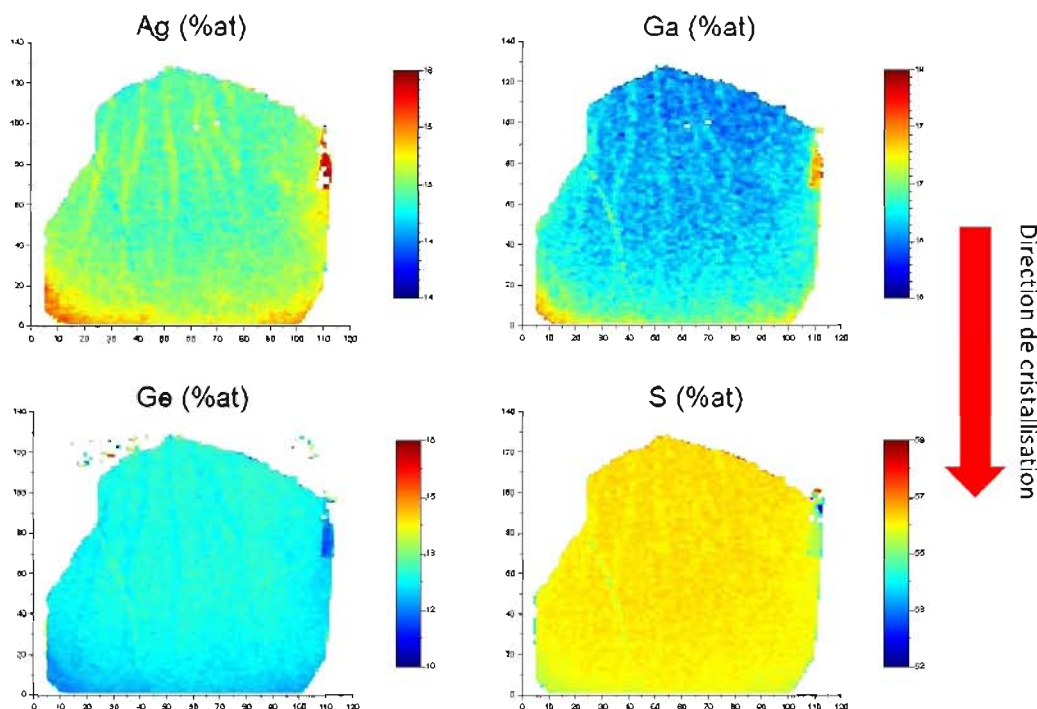


FIGURE 2.52 – Cartographie EDS de variation de la teneur des éléments Ag, Ga, Ge et S en pourcentage atomique, effectuée sur la coupe frontale présentée sur la Figure 2.50 (analyse sans témoins).

hypothèses suivantes.

Tout d'abord, les analyses quantitatives ont indiqué que les teneurs en argent et gallium étaient supérieures aux valeurs théoriques tandis que celles du germanium et du soufre étaient inférieures. Ceci est sûrement lié à la volatilité du GeS₂ qui peut entraîner un appauvrissement du mélange en soufre et germanium.

Ensuite, nous avons vu que la composition du cristal, à la fois dans les parties hautes et basses du cristal, n'était pas parfaitement stœchiométrique. Comme nous l'avons souligné auparavant, la configuration en Bridgman vertical n'est pas favorable à l'homogénéisation du mélange. Le gradient de température au sein du mélange liquide ne permet pas d'assurer une convection efficace assurant un brassage homogène. Ce manque d'homogénéisation, associé à la volatilité du GeS₂, peut créer des gradients de compositions au sein du mélange liquide d'où la cristallisation d'un mélange pas tout à fait homogène. Badi-kov et al. [143] ont montré qu'une déviation par rapport à la stœchiométrie entraînait la décomposition de la solution solide au front de cristallisation. Cette décomposition peut entraîner la précipitation des espèces AgGaS₂ et GeS₂ formant des canaux le long de l'axe de croissance. L'espèce GeS₂ étant volatile, sa vaporisation peut entraîner un appauvrissement local en soufre et germanium et expliquer pourquoi les canaux formés sont riches en argent et gallium. La formation de précipités de ce type a été observée dans d'autres composés de type chalcopyrites, notamment dans ZnGeP₂. Ce type de défauts, appelés sentiers de solutés "solute trails", apparaissent généralement le long de l'axe de cristallisation [184, 200]. Le mécanisme de formation de ces précipités serait dû à la concavité du front de cristallisation. En effet, l'interface étant concave, le cristal croît à partir des

bords et les composants en excès sont rejetés vers le centre. Par ailleurs, la présence de ces précipités peut expliquer la formation de fissures qui ont été observées dans les différents lingots élaborés. Pour limiter la formation de ces canaux, il serait intéressant d'envisager, d'une part, d'améliorer l'homogénéisation du mélange en utilisant le module ACRT décrit dans la partie 2.2.3.5 [203, 204]. D'autre part, en optimisant les paramètres de ce module ainsi que les paramètres de croissance (vitesse de croissance, gradient de température, température initiale du mélange), il a été montré qu'il était possible de modifier la concavité de l'interface solide/liquide de manière à réduire significativement la formation de ces précipités et les faire disparaître [203]. De nouvelles croissances accompagnées de simulations par éléments finis devront être entreprises en ce sens.

Pour finir, on a observé une augmentation de la teneur en argent et gallium entre les parties basses et hautes de l'échantillon, ainsi qu'une diminution de la teneur en germanium et en soufre. Cette plus faible teneur en germanium et soufre peut avoir plusieurs origines. Premièrement, lors de la première étape de synthèse chimique, nous avons obtenu des polycristaux d'AGGS avec un rendement légèrement inférieur à 100% pour une composition stœchiométrique. Il est probable que les faibles pertes obtenues étaient dues à la condensation d'une faible partie de l'espèce GeS₂, la plus volatile, sur les parois de l'ampoule. Ainsi, puisque ces polycristaux ont été utilisés pour l'étape de cristallogenèse, le mélange initial était légèrement appauvri en GeS₂. Deuxièmement, lors de la cristallogenèse, le mélange s'appauvrit en GeS₂ à la température de fusion d'AGGS du fait de la forte tension de vapeur du GeS₂. Néanmoins, l'utilisation d'un germe, de composition stœchiométrique, a conduit à la cristallisation "forcée" de la phase AgGaGeS₄ de composition proche de la stœchiométrie. Au fur et à mesure de la cristallisation, les différentes espèces (Ag, Ga, Ge, S) contenues dans le mélange ont été consommées. Cependant, le mélange étant initialement en défaut de GeS₂, la dernière partie du lingot à cristalliser était appauvrie en GeS₂ d'où une composition en germanium et soufre plus faible dans cette partie. Pour limiter ce problème, il peut être intéressant d'introduire un faible excès de GeS₂ au début de la croissance, de manière à compenser les pertes issues de la synthèse et induites par l'équilibre liquide/vapeur à la température de fusion d'AGGS.

2.2.4.2 Caractérisations optiques

Transmission

Des échantillons ont été extraits des monocristaux préparés précédemment dans le but de réaliser des tests optiques. Pour cela, les cristaux ont été orientés par la méthode de Lauë puis taillés selon les directions choisies. Nous présentons ici un exemple d'un échantillon taillé dans le premier cristal préparé dans la partie 2.2.3.7, de composition 45:55 (AgGaS₂:GeS₂), selon les directions $\varphi = 0^\circ$ et $\theta = 58^\circ$, pour des expériences de sommes de fréquence (SFG) (Figure 2.53). Ce monocristal a été recuit pendant 500 h à 600°C après l'étape de croissance cristalline. Il a été taillé puis poli à la main.

La transmission optique du cristal a été mesurée en utilisant un spectromètre Nicolet 5700 FT-IR pour le domaine du moyen infrarouge (1,5 à 14 μm) et un spectromètre Cary 6000i (Varian) pour les domaines de l'UV et du proche infrarouge (0,35-1,7 μm) (Figure 2.54). Ces résultats montrent que le cristal a une bonne qualité optique, avec un coefficient d'absorption inférieur à 0,1 cm^{-1} entre 0,9 et 8 μm . En parallèle, les mesures laser à 2,05 μm (laser continu fibré dopé thulium [201]) et à 1,064 μm (laser Nd:YAG) ont indiqué des coefficients d'absorption respectifs de 0,17 cm^{-1} et 0,12 cm^{-1} . La mesure de transmission laser à 2,05 μm est donc supérieure à celle de l'échantillon caractérisé dans la partie 2.2.3.8 (0,04 cm^{-1}), pourtant issu du même cristal. La présence d'inhomogénéités



FIGURE 2.53 – Photographie d'un échantillon d'AGGS recuits, polis et orientés pour applications laser extrait du cristal préparé dans la partie 2.2.3.7.

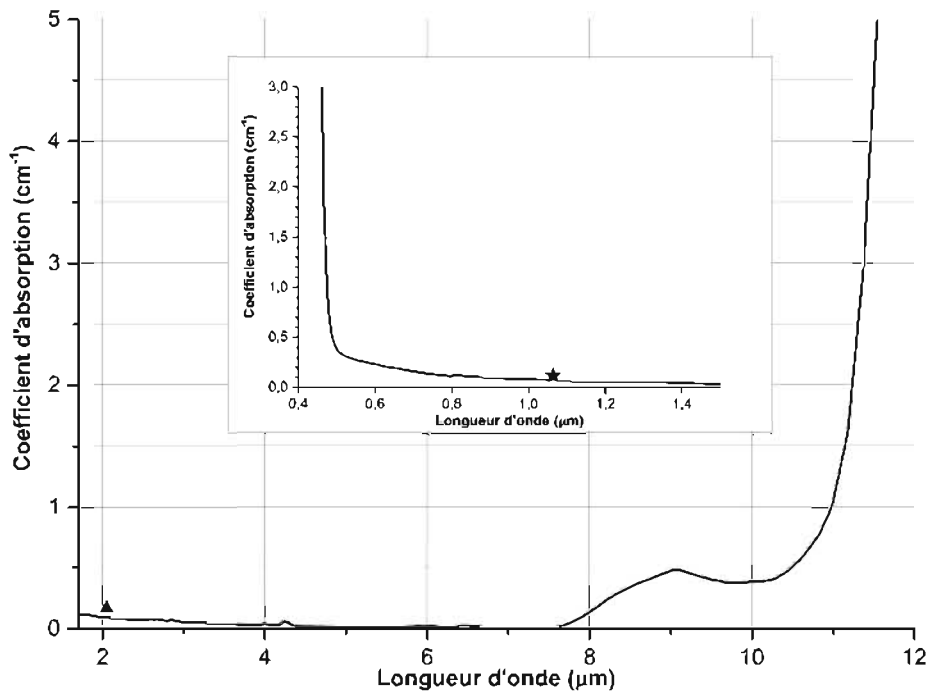


FIGURE 2.54 – Absorption optique dans le moyen infrarouge de l'échantillon d'AGGS orienté $\varphi = 0^\circ$ et $\theta = 58^\circ$ (épaisseur : 6 mm) et mesures lasers effectuées à 2,05 μm (triangle) et 1,064 μm (étoile).

dans le cristal peut expliquer cette différence, d'autant plus que les échantillons ont été issus d'un cristal de composition 45:55 (AgGaS₂:GeS₂) où l'excès de GeS₂ peut être présent sous forme de précipités et ainsi nuire à la qualité optique du cristal. Cependant, compte tenu de la marge d'erreur sur ces mesures laser ($\pm 0,05 \text{ cm}^{-1}$), les pertes par absorption du cristal sont suffisamment faibles pour envisager son utilisation à ces deux longueurs d'onde.

Profil spatial

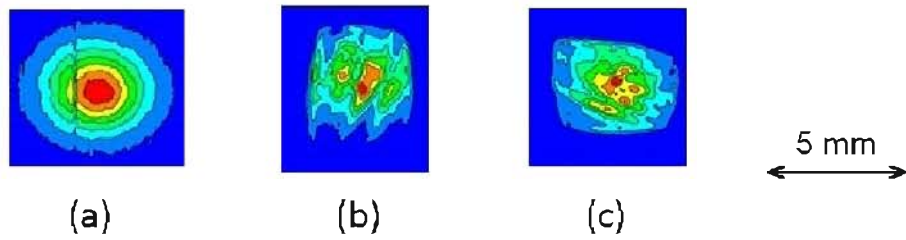
Nous avons cherché à déterminer l'homogénéité du cristal présenté sur la Figure 2.53 en faisant passer un faisceau laser au travers de celui-ci puis en analysant la forme du faisceau en sortie. Le faisceau laser a été émis à partir d'un laser dopé thulium ($2,05 \mu\text{m}$) et une caméra infrarouge a été placée derrière le cristal pour analyser la forme du faisceau après passage au travers de celui-ci. Lorsqu'on illumine directement la caméra avec le faisceau laser, on peut voir sur la Figure 2.55(a) que celui-ci a un profil circulaire et un diamètre d'environ 5 mm. En revanche, lorsque l'on place le cristal entre la caméra et la pompe, on note une perturbation du faisceau avec l'apparition de franges (Figure 2.55(b,c)). Ceci démontre la présence d'inhomogénéités dans le cristal. Elles pourraient provenir de canaux analogues à ceux observés dans la partie 2.2.4.1. D'autre part, ces inhomogénéités peuvent aussi provenir d'un mauvais état de surface lié au polissage, l'échantillon ayant été poli par nos soins au laboratoire. Afin de vérifier ce point, un polissage industriel est prévu.

Nous avons ensuite focalisé le faisceau, au moyen d'une lentille convergente, afin de déterminer la présence d'éventuelles zones hétérogènes ou inhomogènes dans le cristal. Après la lentille, le faisceau avait un profil circulaire et un diamètre d'environ 1,6 mm (Figure 2.55(a')). En déplaçant le faisceau au travers du cristal, nous avons observé à la fois la présence de zones homogènes, faisceau peu déformé (Figure 2.55(b')), et inhomogènes, faisceau quelque peu déformé (Figure 2.55(c')). La présence de zones homogènes est un point positif car elle rend possible l'utilisation de ce cristal pour des applications de conversion de fréquence avec focalisation du faisceau pompe.

2.2.5 Bilan

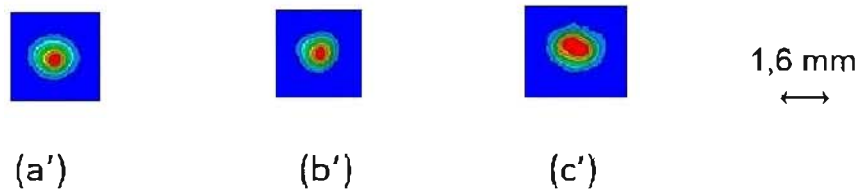
Dans cette partie, nous avons présenté l'élaboration de monocristaux d'AgGaGeS₄ par la technique Bridgman-Stockbarger à partir des polycristaux préparés dans la partie 2.1. De même que lors de l'étape de synthèse chimique, la forte influence de la vaporisation du GeS₂ sur la composition du mélange a été mise en évidence. Les solutions pour limiter l'impact de cette vaporisation ont été présentées. La croissance cristalline, dans des ampoules sans creuset, a permis de réduire les pertes de masse liées à la condensation entre l'ampoule et le creuset. Par ailleurs, l'utilisation d'un germe monocristallin a permis de limiter le phénomène de surfusion responsable de la cristallisation simultanée d'un important volume du cristal. Ainsi, ces améliorations ont permis l'élaboration de monocristaux d'AgGaGeS₄ de 28 mm de diamètre et 70 mm de longueur. La présence d'inhomogénéités, dues à la formation de précipités lors de l'étape de cristallogénèse, a été observée. Bien que ces précipités puissent nuire à la qualité optique des cristaux, il a été mis en évidence la présence de zones homogènes. D'après les courbes de transmission, on a noté une absorption au-delà de $8 \mu\text{m}$, qui peut être un inconvénient pour les applications en bande III, mais celle-ci reste néanmoins deux fois inférieure à celle de ZGP. Par ailleurs, les cristaux avaient des pertes par absorptions réduites, d'environ $0,1 \text{ cm}^{-1}$ entre $0,9$ et $8 \mu\text{m}$, indiquant la bonne qualité optique de ces échantillons. Ces cristaux sont donc utilisables

Faisceau laser non focalisé



- (a) Faisceau pompe
- (b) Après passage au travers du cristal
- (c) Après passage au travers du cristal pivoté de 90°

Faisceau laser focalisé



- (a') Faisceau pompe
- (b') Après passage au travers du cristal (zone homogène)
- (c') Après passage au travers du cristal (zone inhomogène)

FIGURE 2.55 – Images récoltées par une caméra infrarouge après passage d'un faisceau laser (2,05 μm) au travers du cristal (épaisseur : 6 mm) présenté sur la Figure 2.53 (b, b', c, c') ; Profils spatiaux de la pompe (laser 2,05 μm) non focalisée (a) et focalisée (a').

dans des systèmes optiques pour la conversion de fréquence laser à partir d'un pompage à 1 ou 2 μm .

2.3 Conclusion

Au cours de ce chapitre, les différentes étapes d'élaboration d'AgGaGeS₄ ont été présentées. La première étape de synthèse chimique, utilisant la méthode de synthèse en four double zone, a tout d'abord été décrite. Il a été démontré la forte influence de la vaporisation du GeS₂ sur la composition du mélange, qui peut entraîner de fortes déviations par rapport à la stœchiométrie. Les paramètres clés permettant de limiter l'impact de cette vaporisation sur la composition du mélange ont été mis en évidence : le contrôle du profil thermique, le rapport volume du réacteur/quantité initiale de réactifs et la vitesse de refroidissement. Une maîtrise de ces paramètres a permis d'obtenir des polycristaux d'AgGaGeS₄ de haute qualité, pouvant avoir une masse allant jusqu'à 120 g.¹

La seconde étape de cristallogenèse par la technique Bridgman-Stockbarger, à partir des polycristaux préparés dans la première étape, a ensuite été présentée. La forte influence de la vaporisation du GeS₂ sur la composition du mélange a aussi été mise en évidence lors de cette étape. Des solutions pour limiter l'impact de cette vaporisation ont été proposées. La forte influence de la surfusion sur la cristallisation du mélange a été mise en évidence. Celle-ci peut conduire à la cristallisation brutale d'un large volume du mélange et entraîner sa décomposition, conduisant à des lingots inexploitable pour des applications en optique. L'utilisation d'un germe s'est avérée indispensable pour limiter ce phénomène et parvenir à élaborer des monocristaux d'AgGaGeS₄ de 28 mm de diamètre et 70 mm de longueur. Les caractérisations MEB/EDS et optiques ont mis en évidence la présence d'inhomogénéités, pouvant nuire à la qualité des cristaux, dues à la formation de précipités lors de l'étape de cristallogenèse. Cependant, les cristaux présentaient par ailleurs des zones homogènes. Dans l'ensemble, les pertes par absorption étaient inférieures à $\sim 0,1 \text{ cm}^{-1}$ entre 0,9 et 8 μm , avec une diminution de la transparence à partir de 8 μm . Ces cristaux ont ainsi une qualité suffisante pour être utilisés dans des systèmes optiques de conversion de fréquence laser.

Pour améliorer la qualité des cristaux obtenus, plusieurs améliorations ont été envisagées. Tout d'abord, pour réduire la formation de fissures, il serait possible de déposer un film mince d'un composé inerte (graphite, BN) sur les parois internes de l'ampoule. Ceci pourrait permettre de "gommer" les défauts présents à la surface du quartz, limiter l'adhésion aux parois de l'ampoule et réduire les nucléations parasites. Ensuite, pour réduire la formation de précipités, qui sont liés à une déviation par rapport à la stœchiométrie au front de cristallisation, l'utilisation du module ACRT serait une solution intéressante. En effet, l'utilisation de ce module avec des paramètres adaptés, ainsi que l'optimisation des différents paramètres de croissance, pourrait permettre d'améliorer l'homogénéisation du mélange et de modifier la concavité de l'interface solide/liquide de manière à réduire significativement la formation de ces précipités. Enfin, pour compenser le défaut de GeS₂ observé dans les cristaux élaborés en proportions stœchiométriques, il est prévu d'introduire un faible excès de GeS₂ au début de la croissance.

Pour finir, des tests optiques sont actuellement en cours pour établir les performances des cristaux élaborés dans des systèmes de conversion de fréquence laser.

1. J. Rame, B. Viana, Q. Clement, J.M Melkonian, J. Petit "Control of melt decomposition for the growth of high quality AgGaGeS₄ single crystals for mid-IR laser applications", Cryst. Growth Des., September 2014. DOI : 10.1021/cg500813q

Chapitre 3

Amélioration des matériaux et des procédés d'élaboration

Nous avons vu dans le chapitre 2 que la synthèse chimique était une étape délicate qui nécessitait l'emploi de techniques particulières pour limiter l'augmentation de pression et les risques d'explosions. Malgré l'expérience acquise par le laboratoire lors des études précédemment consacrées à l'élaboration des matériaux AgGaS_2 et ZnGeP_2 , l'élaboration d'un nouveau matériau comme AgGaGeS_4 a nécessité un travail important. Ainsi, dans ce chapitre, nous présenterons tout d'abord la mise au point d'un dispositif dont l'objectif est d'améliorer le procédé de synthèse traditionnel et de réduire la durée d'élaboration de nouveaux matériaux.

Dans la deuxième partie, nous nous intéresserons à ZnGeP_2 qui est l'un des matériaux de référence pour la génération de fréquence entre 2 et 8 μm du fait de sa maturité technologique et de ses propriétés intéressantes. Ce matériau a pour principaux défauts : (i) une bande d'absorption à 9 μm qui limite son utilisation dans le moyen infrarouge et (ii) la présence de défauts absorbants qui limitent sa transparence aux courtes longueurs d'ondes. Une étude a ainsi été réalisée dans le but d'améliorer les propriétés de ce matériau. Cette étude est composée d'une partie théorique par simulations *ab initio* et d'une étude expérimentale consacrée à l'élaboration et la caractérisation de cristaux de ZGP améliorés.

3.1 Mise au point d'un dispositif pour le contrôle en temps réel de la pression au cours du procédé de synthèse chimique

3.1.1 Contexte

Nous avons vu précédemment que les matériaux utilisés pour la conversion de fréquence dans le moyen infrarouge étaient des composés non oxydes, généralement dérivés des familles de type III-V ou II-VI, à base de sulfures, séléniures ou phosphures. Ces composés étant volatils, ils sont généralement élaborés dans des réacteurs fermés. Néanmoins, la pression de vapeur des composés tels que le soufre ou le phosphore est très élevée (plusieurs centaines de bar) aux températures d'élaboration (généralement supérieures à 800°C). Ceci entraîne des risques d'explosion et empêche de réaliser directement la cristallogenèse de ces matériaux à partir des différents constituants. L'élaboration de ces matériaux nécessite ainsi deux étapes : (i) une première étape de synthèse chimique

(ii) une deuxième étape de cristallogenèse.

Dans la partie 2, il a été montré que l'étape de synthèse chimique nécessite des précautions particulières du fait de la haute pression de vapeur des composés aux températures de synthèse. Le four de synthèse utilisé pour mettre en fusion et faire réagir les différents constituants est confiné dans un autoclave en acier pour protéger les utilisateurs des risques d'explosion (Figure 2.3). Nous avons montré qu'il est nécessaire de limiter la montée en pression au sein du réacteur pour éviter son explosion et réaliser la synthèse chimique. Pour cela, la méthode de synthèse en four double zone a été utilisée. Cette méthode consiste à faire réagir les différents éléments à haute température en deux étapes (Figure 2.4). Dans la première étape, la réaction a lieu dans la partie basse du réacteur dont la température est supérieure à la température de fusion du matériau à élaborer. La partie haute du réacteur a une température plus faible ce qui favorise la condensation des volatils dans cette partie, limite la montée en pression et empêche l'explosion du réacteur. Dans la deuxième étape du procédé, la température de la partie haute du réacteur est progressivement augmentée au dessus de celle de la zone basse afin de faire réagir avec le mélange réactionnel les réactifs qui y sont condensés. Cette méthode a permis d'obtenir des polycristaux du matériaux AgGaGeS_4 . Néanmoins, nous avons vu dans la partie 2.1 que malgré l'expérience préalablement acquise concernant la synthèse chimique de polycristaux d' AgGaS_2 et ZnGeP_2 , l'élaboration de polycristaux d' AgGaGeS_4 a nécessité de nombreuses expériences pour adapter le procédé à l'élaboration de ce matériau. En effet, il est difficile d'évaluer exactement, en temps réel, quelle est la cinétique exacte de la réaction chimique et donc de connaître les variations de pression au sein du réacteur. Ces différentes expériences ont ainsi nécessité beaucoup de temps et ont été relativement coûteuses. On rappelle que la durée d'élaboration de polycristaux d' AgGaGeS_4 est d'environ une semaine, compte tenu du temps de préparation du réacteur avant synthèse (préparation sous boîte à gants et soudure) et de la durée de la synthèse chimique (phases lentes de chauffe et de refroidissement). D'autre part, les différents éléments utilisés sont de très haute pureté et donc relativement coûteux. Les ampoules en quartz (qualité semi-conducteurs) à usage unique ont aussi un coût élevé d'environ 500 euros/pièce. Ainsi, nous pouvons résumer les différents inconvénients de cette méthode de synthèse :

- méconnaissance de la cinétique exacte de la réaction et des variations de pression associées ;
- risques d'explosions liés aux variations de pression ;
- travail en "aveugle" lors de l'étude de nouveaux composés ;
- mise au point du procédé très longue et coûteuse ;
- durée de synthèse longue (~ 1 semaine) ;
- utilisation de réacteurs coûteux à usage unique.

Nous nous sommes proposés comme objectif de développer une nouvelle méthode permettant d'améliorer le procédé de synthèse traditionnel et de réduire les inconvénients cités précédemment. Le principe de la méthode que nous proposons ici est de mesurer, en temps réel, les variations de pression au sein du réacteur au cours du procédé. En effet, avoir une information concernant les variations de pression au sein du réacteur permettrait d'évaluer la cinétique de réaction entre les différentes espèces et d'avoir un accès direct aux réactions chimiques mises en jeu. Ceci est notamment important dans le cadre de l'étude de matériaux méconnus. Par ailleurs, cette méthode permettrait aussi de limiter les risques d'explosions en introduisant dans l'autoclave un gaz inerte de façon à compenser, en temps réel, les pressions internes et externes et ainsi diminuer le stress mécanique qui pourrait causer l'explosion du réacteur. De plus, cela permettrait de réduire la durée

3.1. Mise au point d'un dispositif pour le contrôle en temps réel de la pression au cours du procédé de synthèse chimique

de la synthèse en adaptant la vitesse de chauffe aux variations de pression pour pouvoir accélérer le développement de nouveaux matériaux.

3.1.2 Principe

Il est impossible d'introduire une sonde de pression dans le réacteur car la présence des réactifs entraînerait sa corrosion. La mesure doit donc être réalisée à l'extérieur du réacteur. Ainsi, nous avons cherché à mesurer la déformation du réacteur en quartz sous l'effet de la pression. Cependant, pour pouvoir être mesurée, cette déformation se doit d'être compatible avec la sensibilité des capteurs présents dans le commerce. Une différence de pression entre l'extérieur et l'intérieur de l'ordre du bar doit pouvoir être mesurée. En effet, si la déformation n'était détectable que tous les 10 bars, il serait difficile de pouvoir agir en temps réel de façon à limiter la montée en pression et empêcher l'explosion du réacteur. Par ailleurs, la cinétique de la réaction, déterminée par les variations de pression, serait moins bien résolue.

D'autre part, les ampoules utilisées lors du procédé de synthèse classique étaient des ampoules scellées, à usage unique. Nous n'avons pas cherché à mesurer les variations de pression au sein de ce type d'ampoules mais plutôt à mettre au point de nouvelles ampoules, munies d'un bouchon étanche, qui pourraient être réutilisables (Figure 3.1). Nous avons prévu de placer sur ce bouchon une lame plane dont nous pourrions mesurer la déformation (Figure 3.1(b)). Pour évaluer quelles seraient les déformations de cette lame, en fonction de la pression, des simulations par éléments finis ont été effectuées à l'aide du logiciel COMSOL multiphysics. Nous avons cherché à déterminer quelle serait la longueur de la flèche de déformation de la lame de quartz, soumise à une différence de pression de 1 bar (ΔP), en fonction de son épaisseur, son diamètre et de la température. Un autre paramètre pris en compte a été la résistance du bouchon en fonction de son épaisseur et de son diamètre. Pour calculer cette résistance P_{max} , la formule suivante a été utilisée [180] :

$$P_{max} = \frac{e^2 \times 41,333 \times S_{max}}{10^5 \times d_o^2} \quad (3.1)$$

avec

- P_{max} résistance maximale du bouchon en pression (en kg.cm^{-2});
- d_o diamètre du disque non supporté (mm);
- e épaisseur du disque (mm);
- S_{max} stress maximal (facteur de sécurité 7 pour 1) : 7.0×10^6 Pa pour la quartz à 25°C .

Plusieurs simulations ont été effectuées en faisant varier ces différents paramètres. Les variations de la flèche (à 25°C et à 1000°C) et la résistance du bouchon (25°C), en fonction du rapport $\frac{e}{d}$ entre l'épaisseur et le diamètre du bouchon ont ainsi été considérées. Le résultat d'une des simulations de la déformation du bouchon en quartz, soumise à une variation de pression (ΔP) de 1 bar, est présenté sur la Figure 3.2.

Les différentes simulations ont conduit aux observations suivantes. De manière générale, la flèche est d'autant plus importante que le rapport $\frac{e}{d}$ est faible (Figure 3.3).

En opposition, la résistance du bouchon est d'autant plus importante que le rapport $\frac{e}{d}$ est élevé. C'est à dire que l'épaisseur du bouchon est élevée et son diamètre faible (rapport $\frac{e}{d}$ plus grand) (Figure 3.4).

Par ailleurs, la température a pour effet de diminuer la flèche d'environ 5-10% lorsque l'on passe de 25°C à 1000°C .

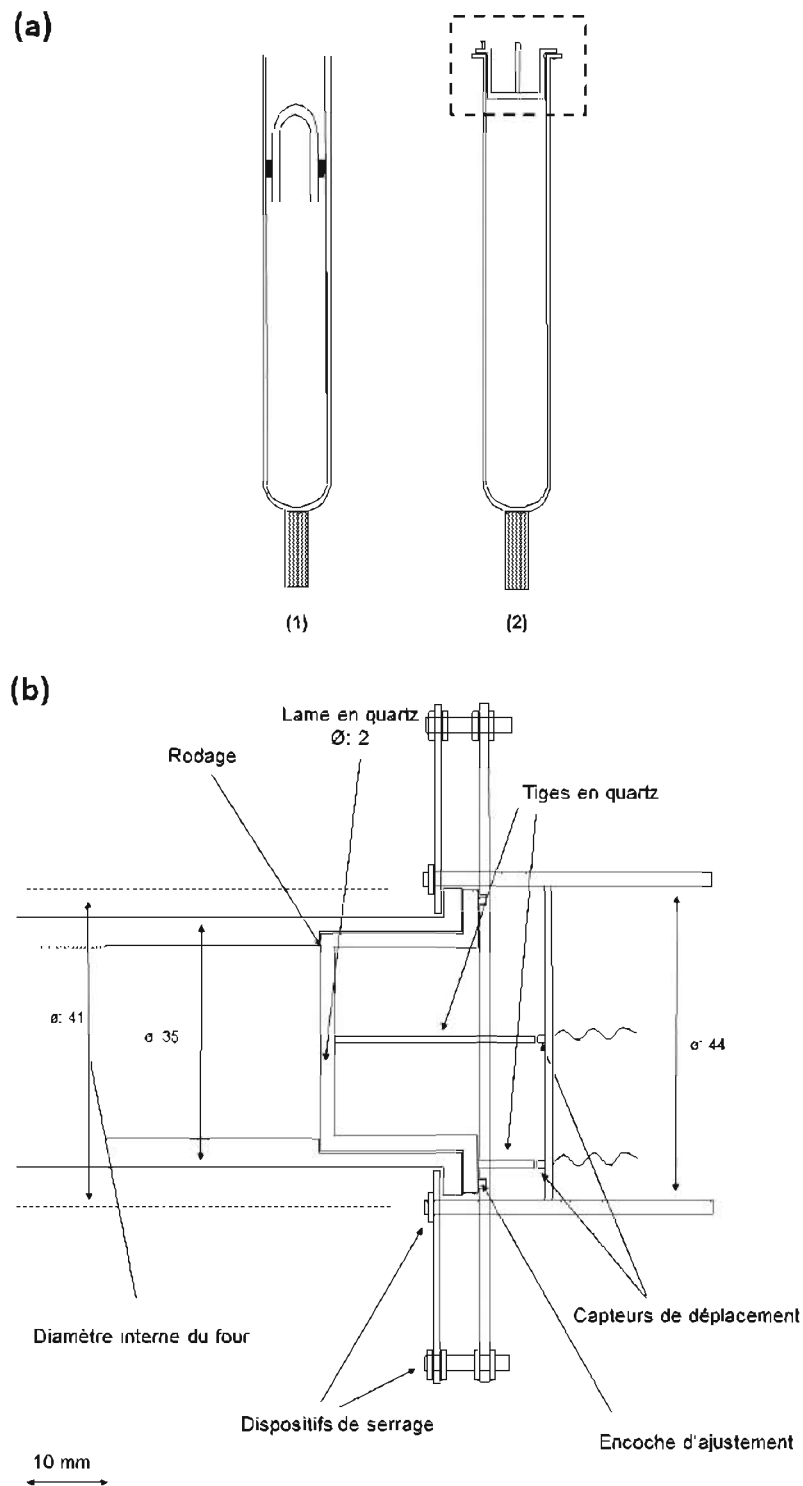


FIGURE 3.1 – (a) Ampoules utilisées lors des synthèses dans le chapitre 2 (1) et nouvelles ampoules mises au point dans cette étude (2) ; (b) Zoom sur la partie haute de l'ampoule et son bouchon, compatibles avec le système de mesure en temps réel des variations de pression au sein du réacteur.

3.1. Mise au point d'un dispositif pour le contrôle en temps réel de la pression au cours du procédé de synthèse chimique

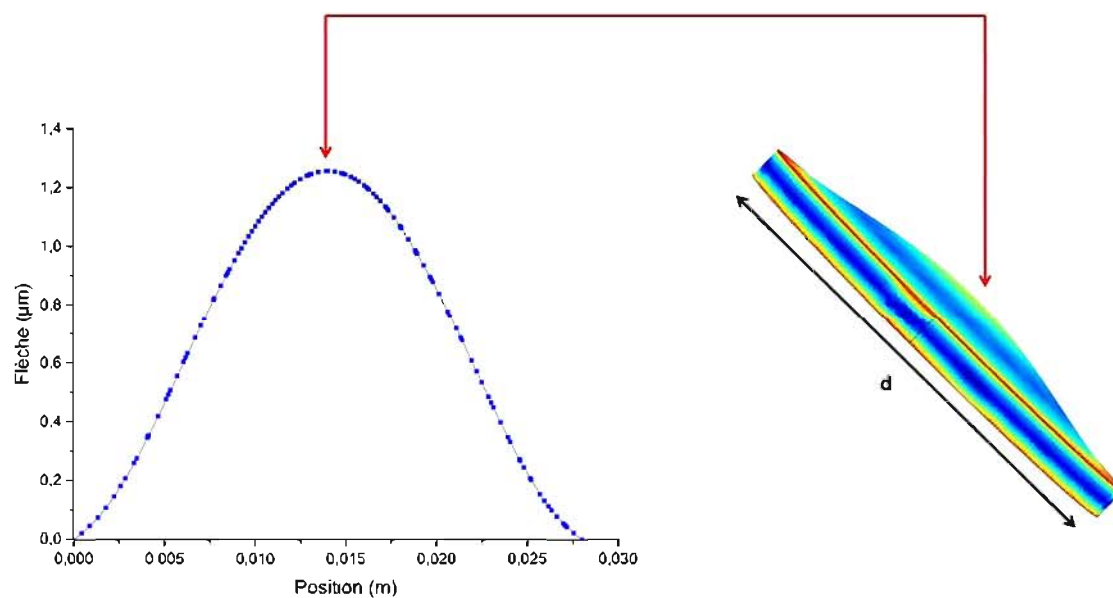


FIGURE 3.2 – Simulation de la déformation (flèche) du bouchon en quartz le long du diamètre (d) ($P=1$ bar ; $d=28$ mm ; $T:25^{\circ}\text{C}$).

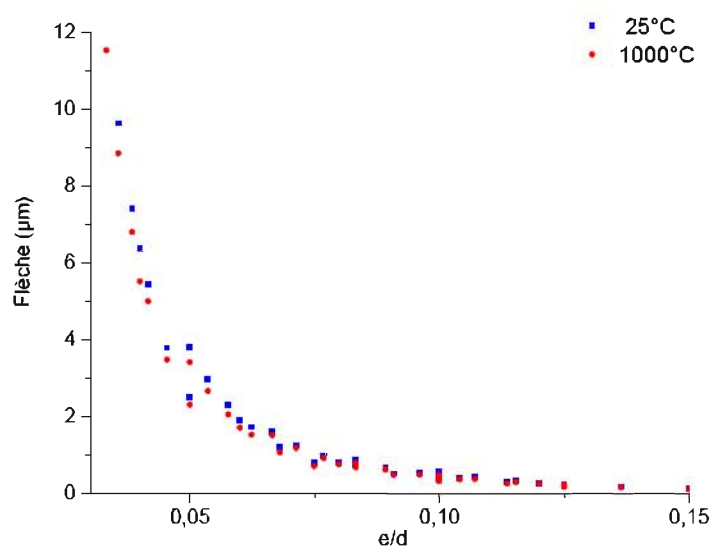


FIGURE 3.3 – Variation de la flèche du bouchon, soumis à une variation de pression de 1 bar, en fonction du rapport entre son épaisseur et son diamètre.

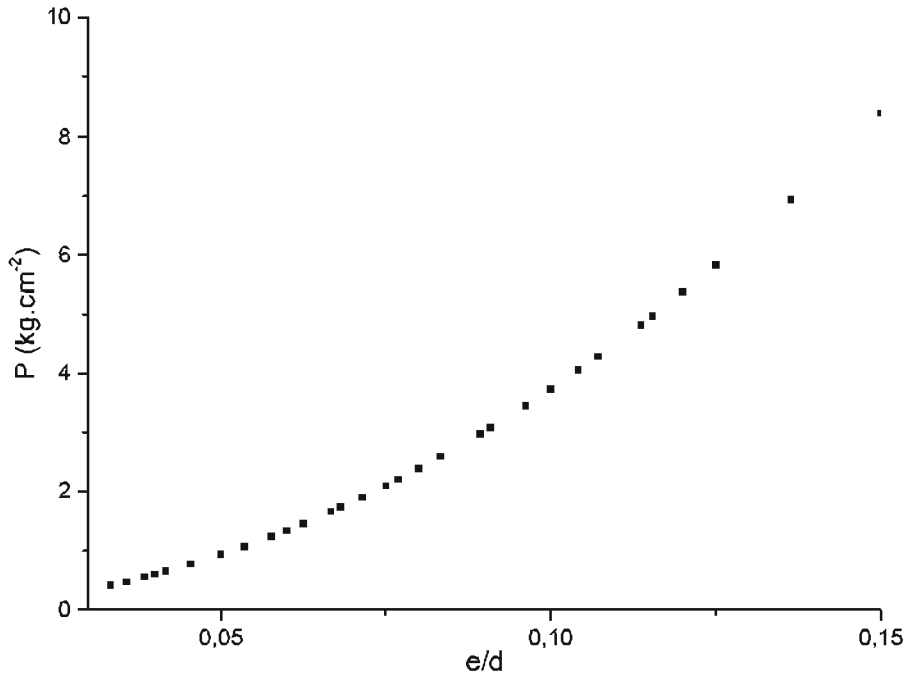


FIGURE 3.4 – Variation de la résistance du bouchon, soumis à une variation de pression de 1 bar, en fonction du rapport entre son épaisseur et son diamètre.

Ces différentes simulations ont permis de faire un compromis entre la sensibilité que nous souhaitons mesurer (flèche) et la résistance du bouchon. Les paramètres retenus sont une épaisseur de la lame de 2 mm pour un diamètre de 28 mm. Ils permettent d'observer une flèche d'environ 1 μm à 1000°C pour une variation de pression (ΔP) de 1 bar, avec une résistance maximale d'environ 2 bar.

Nous avons cherché quels type de capteurs pouvaient être utilisés pour mesurer des dilatations de l'ordre du micromètre à haute température. Les capteurs de déplacement sans contact de type capacitifs ont semblé être un choix pertinent. En effet, ils sont compatibles avec une utilisation à haute température en environnement sévère (plusieurs dizaines de bars) et permettent de détecter des variations de l'ordre du micromètre. Le fonctionnement de ces capteurs repose sur la modification du champ électrique dans l'environnement de la zone à mesurer. Ces capteurs sont en général composés d'un oscillateur RC, d'un démodulateur et d'un étage de sortie. Lorsqu'un objet est rapproché de la face sensible du capteur, la capacité du système est modifiée entraînant le démarrage de l'oscillateur RC qui délivre, après mise en forme, un signal de sortie [205].

On rappelle que la capacité C d'un condensateur dépend de la distance entre ses bornes :

$$C \sim \frac{\epsilon S}{d} \quad (3.2)$$

avec

- S la surface de l'électrode du capteur ;
- ϵ la permittivité du diélectrique existant entre le capteur et la pièce à mesurer ;
- d la distance entre le capteur et la pièce à mesurer.

3.1. Mise au point d'un dispositif pour le contrôle en temps réel de la pression au cours du procédé de synthèse chimique

D'autre part, la variation du courant en fonction de la tension et de la capacité du condensateur est exprimée par :

$$i = C \frac{dU}{dt} \quad (3.3)$$

avec

- i l'intensité du courant qui traverse le condensateur (A);
- U la tension aux bornes du condensateur (V);
- C la capacité du condensateur (F).

Ainsi, on peut estimer la variation de la tension en fonction de la distance entre les bornes d'un condensateur d'après la relation :

$$\frac{dU}{dt} = \frac{id}{\epsilon S} \quad (3.4)$$

La variation de la tension est donc proportionnelle à la distance d entre le capteur et la pièce à mesurer.

Le fonctionnement des capteurs dépend du comportement conducteur ou isolant du matériau considéré. Lorsqu'un matériau conducteur est approché de la surface du capteur, il y a formation d'une contre électrode à sa surface. Cette contre électrode et les surfaces des électrodes A et B forment ainsi deux condensateurs C_a et C_b montés en série (Figure 3.5(a)). La capacité de ce circuit en série est toujours plus importante lorsque les électrodes A et B sont couvertes que lorsqu'aucun matériau conducteur n'est à proximité. En revanche, lorsqu'un objet non conducteur est amené entre les électrodes d'un condensateur, la capacité va augmenter en fonction de la constante diélectrique de l'isolant (Figure 3.5(b)).

La conductibilité électrique des matériaux à détecter a donc un impact direct sur la sensibilité de la mesure. En effet, plus la constante diélectrique du matériau est importante, plus la détection sera sensible. Les sensibilités de détection les plus élevées sont ainsi atteintes par les métaux en raison de leur forte conductivité électrique. Ce type de capteur est traditionnellement utilisé pour la reconnaissance de tout type d'objets pouvant être métalliques ou non ainsi que des verres ou fluides. Ils sont utilisés, par exemple, pour le contrôle de niveaux dans (ou à travers) les parois de contenants remplis de liquides, ou bien pour la commande et le contrôle de processus d'automatisation.

Nous avons choisi d'utiliser des capteurs fabriqués par la société Capacitec, qui permettent de mesurer des variations de déplacement avec une précision de $0,25 \mu\text{m}$ et une résolution de $0,0025 \mu\text{m}$ jusqu'à environ $1000 \text{ }^\circ\text{C}$. La forme circulaire et le diamètre (Figure 3.6) de ces capteurs semblent particulièrement bien adaptés à la mesure de la flèche maximale du bouchon (en son centre) compte tenu de ses dimensions (Figure 3.2).

3.1.2.1 Bilan

En conclusion, à partir des simulations par éléments finis, nous avons estimé les déformations de la lame du bouchon en fonction de la différence de pression. Ceci nous a permis de dimensionner le système à mettre en place pour mesurer les variations de pression à l'intérieur de l'ampoule. D'après ces simulations, l'utilisation d'une lame de quartz d'épaisseur 2 mm et de diamètre 28 mm devrait permettre d'observer une flèche d'environ $1 \mu\text{m}$ à 1000°C pour une différence de pression (ΔP) de 1 bar . Pour mesurer cette déformation, nous avons choisi d'utiliser des capteurs de déplacement capacitifs

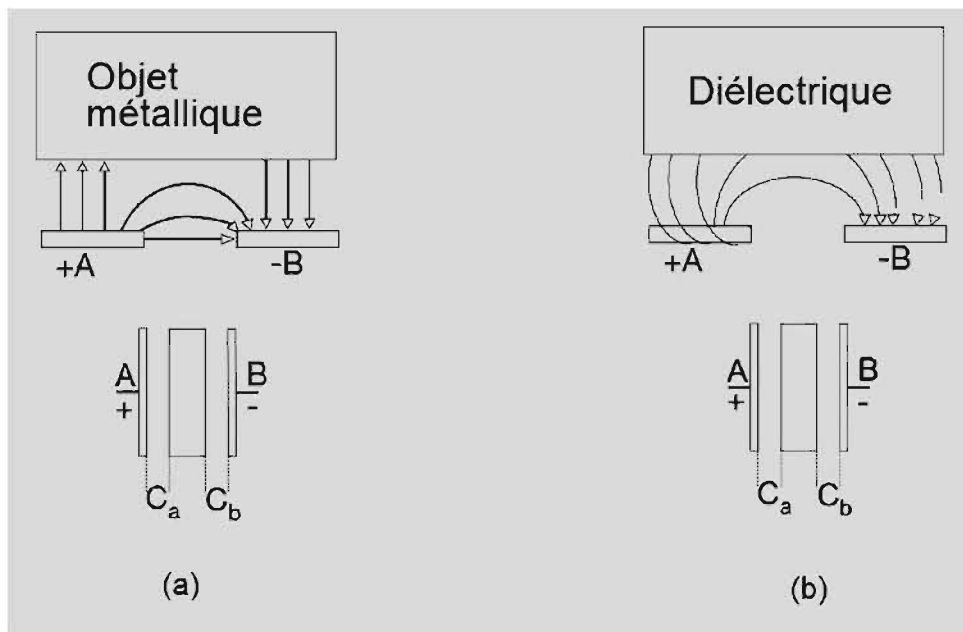


FIGURE 3.5 – Fonctionnement des capteurs capacitifs : (a) au contact d'un objet métallique, formation d'une contre électrode à la surface sensible capteur. Formation de deux condensateurs montés en série entre la contre électrode et les surfaces des électrodes A et B ; (b) au contact d'un isolant, la capacité est proportionnelle à la constante diélectrique de l'isolant [205].

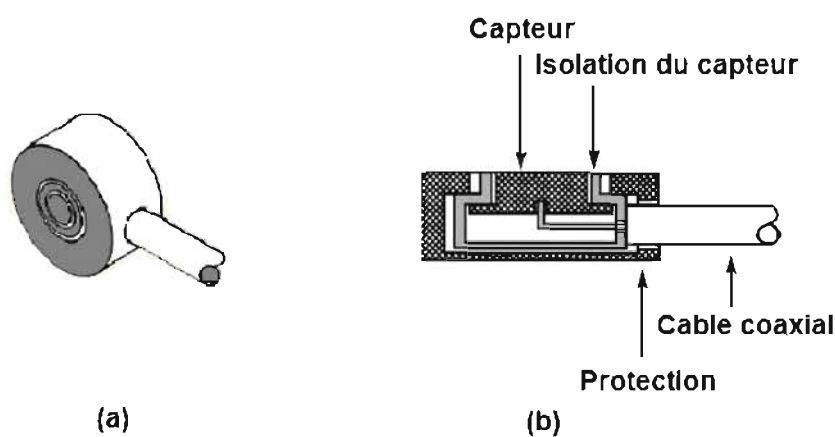


FIGURE 3.6 – Capteur de déplacement fabriqués par la société Capacitec (a) et schéma d'une coupe de ce capteur (b) [206].

3.1. Mise au point d'un dispositif pour le contrôle en temps réel de la pression au cours du procédé de synthèse chimique

sans contact qui ont une sensibilité de $0,25 \mu\text{m}$ avec une résolution de $0,0025 \mu\text{m}$ jusqu'à environ 1000°C . Ces données seront à vérifier sur le montage final.

3.1.3 Mise au point du dispositif

Compte tenu des dimensions du bouchon et des capteurs de déplacement définies précédemment, ainsi que du diamètre interne du four de synthèse (41 mm), nous avons défini les cotes de l'ampoule à utiliser pour cette expérience. Le diamètre interne de l'ampoule est de 28 mm , pour une longueur totale de 360 mm avec un col adapté à la forme du bouchon (Figure 3.7). La face d'appui du bouchon est rodée ce qui permet à celle-ci d'être étanche. On peut voir par ailleurs, sur la Figure 3.7, que le bouchon est équipé de deux tiges en quartz surmontées d'un capuchon métallique. La tige centrale, soudée sur la partie du bouchon qui va être déformée sous la pression, permet de mesurer directement la déformation de la lame de quartz. La tige située sur le bord du bouchon a pour but de permettre de corriger les mesures du bruit de fond (dilatation, capacité du gaz, ...). Les ampoules et bouchons ont été fabriqués sur mesure, suivant les cotes définies précédemment, par la société Glass-Goths.

Ensuite, pour pouvoir maintenir le bouchon fermé et le capteur de déplacement en place durant la réaction de synthèse, un dispositif a été mis au point en collaboration avec le bureau d'étude de l'Onera. Les contraintes étaient de pouvoir maintenir le dispositif en place (bouchon et capteurs), à haute température, dans un espace confiné sous pression. En effet, le four étant confiné dans un autoclave, l'espace disponible pour ajouter notre système était assez réduit (Figure 3.8). L'espace entre la partie supérieure du four et le bord de l'autoclave était très étroit ce qui rendait difficile l'installation du système. Pour remédier à ce problème, nous avons modifié les fixations du four pour permettre de le reculer et de gagner ainsi quelques centimètres nécessaires à l'installation du dispositif.

Concernant la contrainte de température, des matériaux résistant à une température d'environ 1000°C , tels que l'inconel et l'alumine, ont été utilisés. Le dispositif de maintien du bouchon utilise des ressorts, réglables en compression, ce qui permet de définir la force de contact entre le bouchon et l'ampoule (Figure 3.9). L'avantage de l'utilisation de ressorts est de pouvoir régler cette force sans bloquer complètement le système et ainsi éviter la dégradation du contact quartz/quartz. Il est aussi possible de régler un ΔP_{max} au delà duquel le gaz peut s'échapper du réacteur pour éviter son explosion.

Les capteurs de déplacements ont été collés sur un support en alumine qui a été vissé sur le support métallique (Figure 3.9 et 3.10). Les capteurs de déplacement, le central et celui du bord, sont situés face aux tiges en quartz soudées sur le bouchon. Ces tiges sont surmontées d'un cylindre métallique, dont la conductivité électrique, supérieure à celle du quartz, permet d'envisager une plus grande sensibilité lors de la mesure de la variation de capacité. Par ailleurs, la mesure de capacité étant très sensible au parallélisme entre le capteur et l'objet à détecter, le support des capteurs a été équipé de trois vis, disposées en triangle. Ces vis permettent de régler l'écart entre le support et les tiges (Figure 3.10). Par ailleurs, le système électronique d'acquisition de données, fourni avec les capteurs de déplacement, a été placé à côté de l'autoclave et relié à un PC. Pour relier ce dispositif aux capteurs de déplacements, un passage étanche était nécessaire afin de pouvoir maintenir l'autoclave sous pression durant la synthèse. Des câbles hautes températures ont été utilisés pour relier les capteurs de déplacement au passage étanche dans l'enceinte de l'autoclave tandis que câbles traditionnels ont été utilisés pour relier le passage étanche au système d'acquisition. Pour installer ce passage étanche, une nouvelle

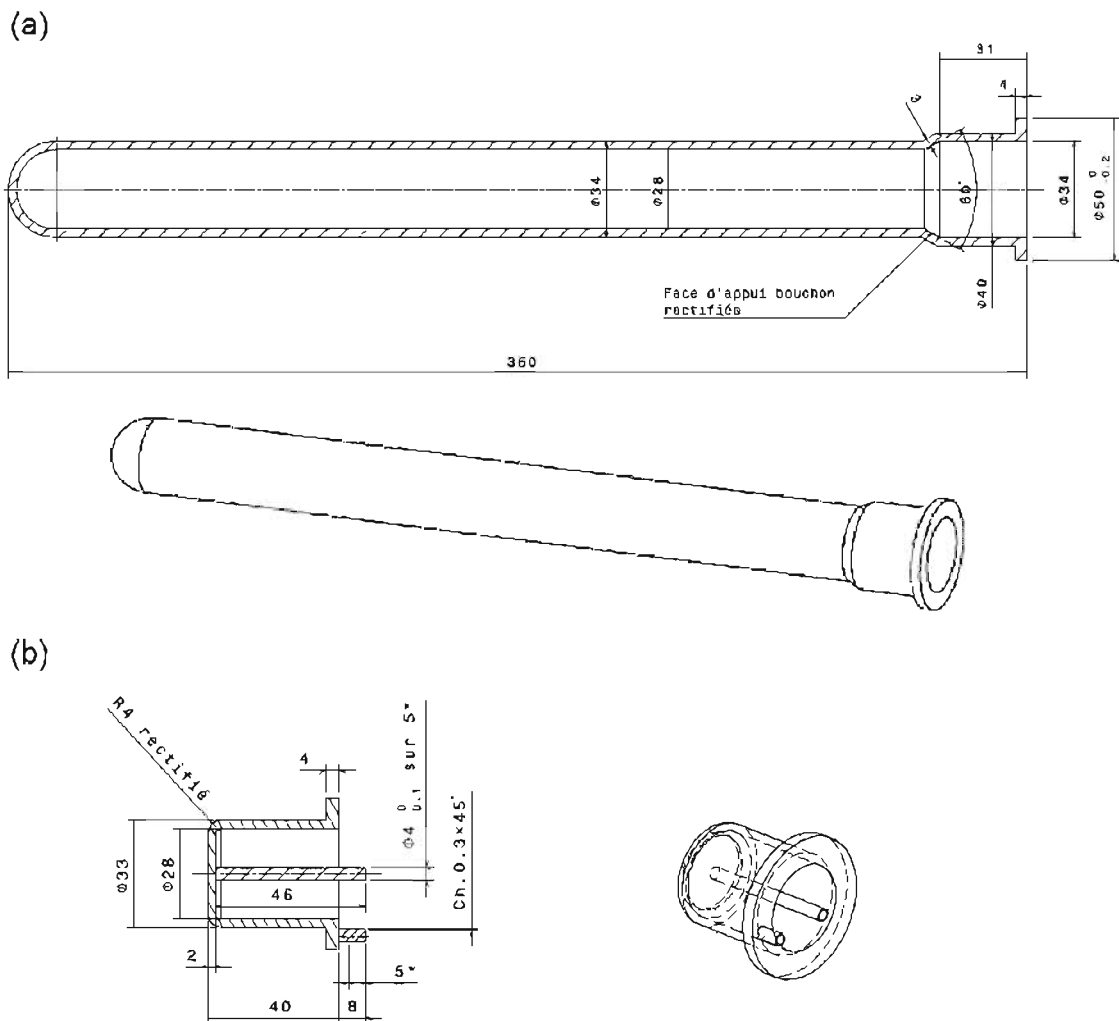


FIGURE 3.7 – Coupe et schéma en 3 dimensions de l'ampoule (a) et du bouchon en quartz (b).

bride a été dessinée, usinée et installée sur l'autoclave (Figure 3.11).

3.1.4 Premiers tests du dispositif à température ambiante

Des premiers tests ont été réalisés dans le but de vérifier la sensibilité des capteurs vis-à-vis des variations de pression. En effet, d'après nos simulations, la flèche du bouchon devrait être d'environ $1 \mu\text{m}$, à température ambiante, pour un ΔP de 1 bar. Nous avons fait fabriquer une enceinte en aluminium, faisant office d'ampoule, dans laquelle nous avons introduit de l'air comprimé à différentes pressions. Le support métallique des capteurs de déplacement et le bouchon en quartz ont été placés directement sur l'enceinte en aluminium (Figure 3.12). Le signal mesuré par les capteurs a été retranscrit en signal 0-10 V. Nous avons tout d'abord vérifié les valeurs indiquées pour des distances infinies et nulle. Lorsque la distance entre les capteurs et la pièce métallique est nulle, la valeur affichée est 0. En revanche, lorsque la distance tend vers l'infini, la valeur affichée est 10. Ceci nous a permis de vérifier que la retranscription de la mesure en signal 0-10 V était

3.1. Mise au point d'un dispositif pour le contrôle en temps réel de la pression au cours du procédé de synthèse chimique

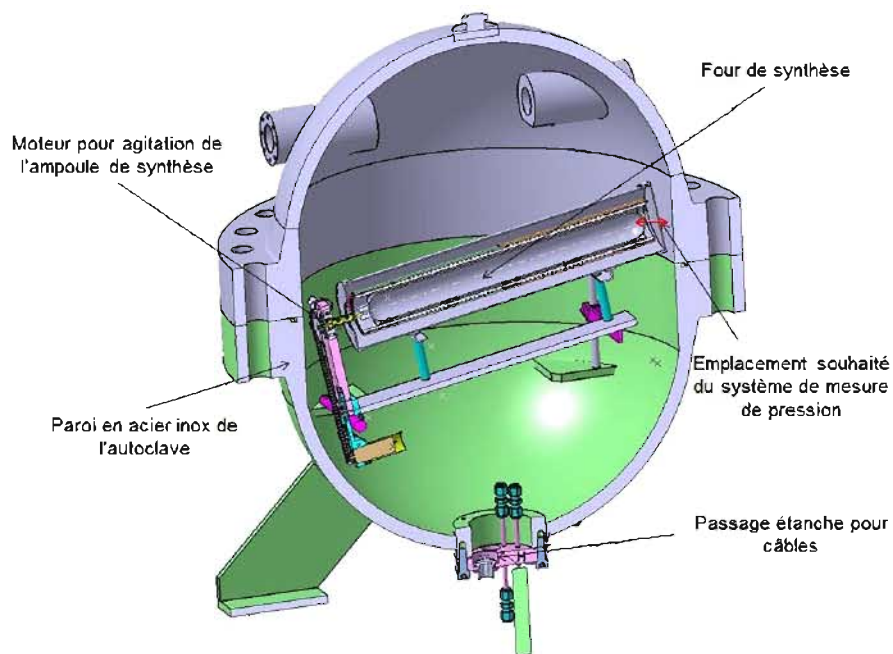


FIGURE 3.8 – Schéma du four de synthèse confiné dans un autoclave en acier inox.

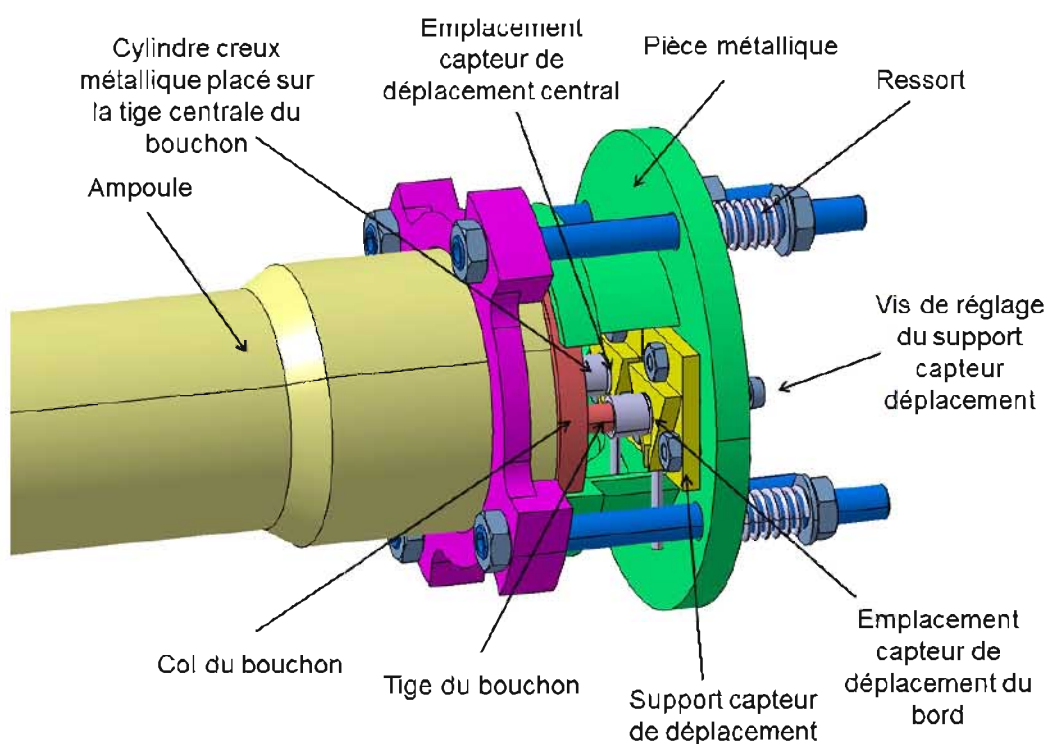


FIGURE 3.9 – Schéma de la pièce métallique permettant de maintenir l'étanchéité du bouchon et les capteurs de déplacement en face des tiges en quartz pour la mesure de la déformation.

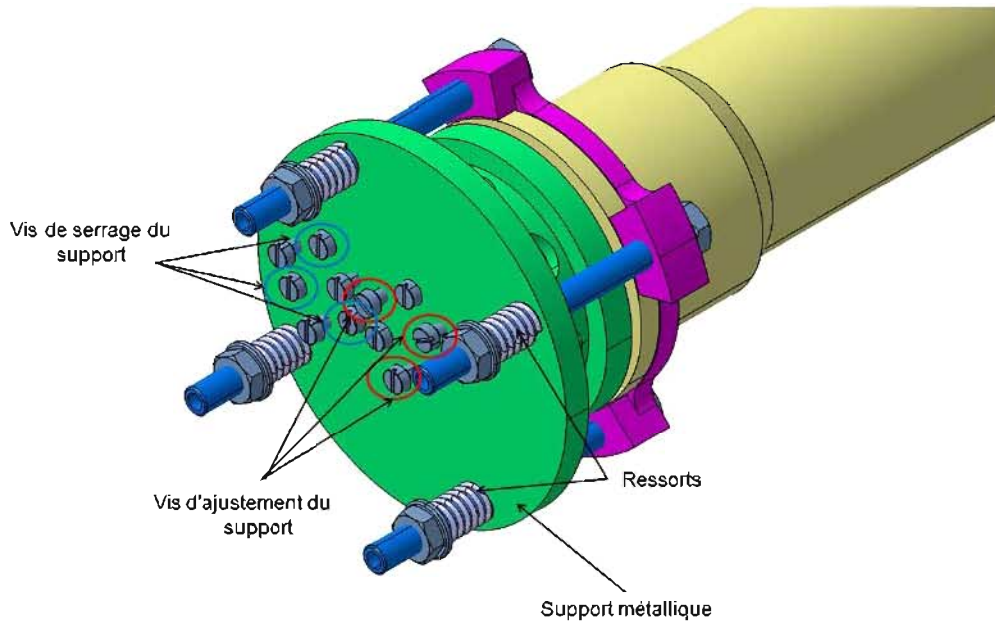


FIGURE 3.10 – Vue arrière d'un schéma de la pièce métallique permettant de maintenir l'étanchéité du bouchon et les capteurs de déplacement en face des tiges en quartz pour la mesure de la déformation.

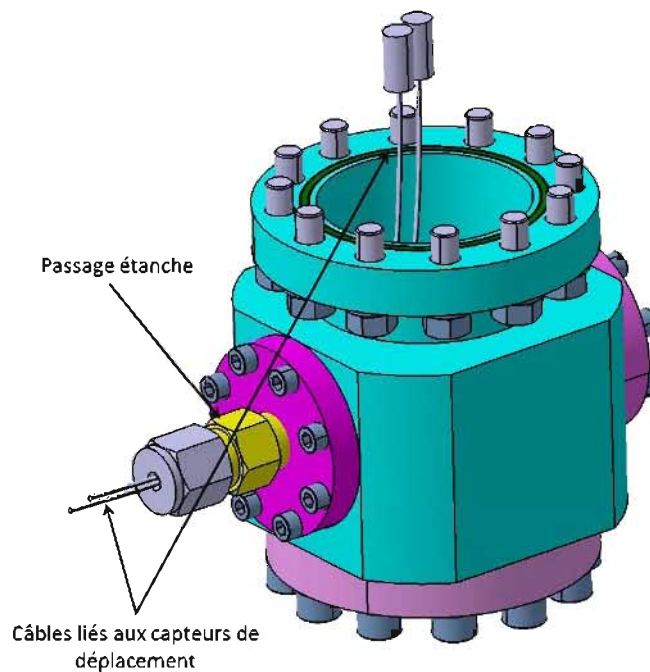


FIGURE 3.11 – Vue arrière d'un schéma de la nouvelle bride métallique supportant le passage étanche des capteurs de déplacement qui se fixe sous l'autoclave (Figure 3.8).

3.1. Mise au point d'un dispositif pour le contrôle en temps réel de la pression au cours du procédé de synthèse chimique

correcte. Nous avons ensuite étudié la variation du signal lors de l'introduction d'un gaz dans l'enceinte métallique (Figure 3.13).

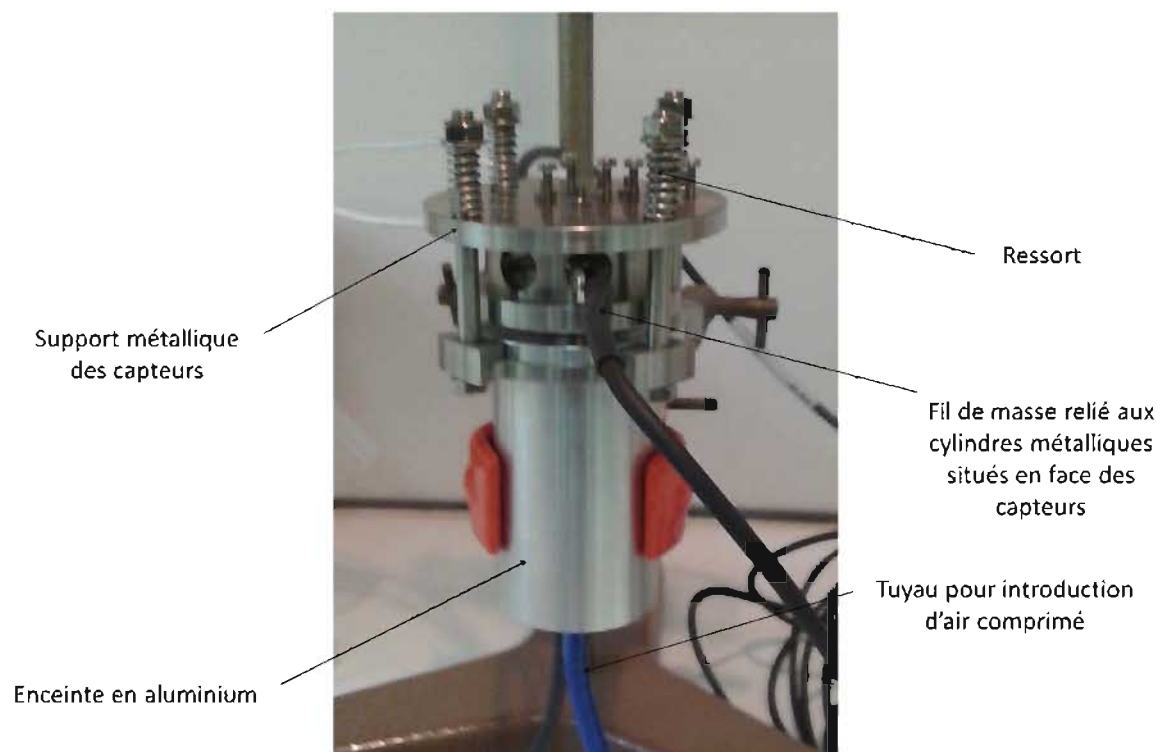


FIGURE 3.12 – Photographie du montage utilisé pour le test de sensibilité des capteurs par introduction d'air comprimé dans une enceinte métallique faisant office d'ampoule.

On peut voir que le signal lié au capteur central diminue de $\sim 0,01$ V lorsque la pression augmente de 1 bar. Lorsque la flèche du bouchon augmente, la distance entre la tige et le capteur central est censée diminuer. Ainsi, le signal diminue lorsque la distance entre la tige et le capteur central diminue. Par ailleurs, la tension mesurée par le capteur du bord est restée quasi-constante au cours de l'essai : il n'y a pas eu de variation de distance entre le capteur et sa cible. Le bruit mesuré par le capteur du bord a donc été négligeable à température ambiante.

D'après ces premiers tests, nous avons pu vérifier que le système mis au point permettait de mesurer des variations de pressions de l'ordre de $\Delta P = 1$ bar à température ambiante.

3.1.5 Tests du dispositif : Influence de la dilatation du système

La synthèse ayant lieu à haute température, tout le système subit des dilatations au cours du chauffage : le support métallique, les capteurs, l'ampoule... Cette dilatation influence le signal perçu par les capteurs. Pour déterminer la contribution de la pression aux variations perçues par les capteurs de déplacement, il est nécessaire de soustraire les effets de la dilatation : le bruit de fond.

Nous avons cherché à mesurer ce bruit de fond afin de pouvoir corriger, en temps réel, la mesure des capteurs et en déduire la part due aux variations de pression interne.

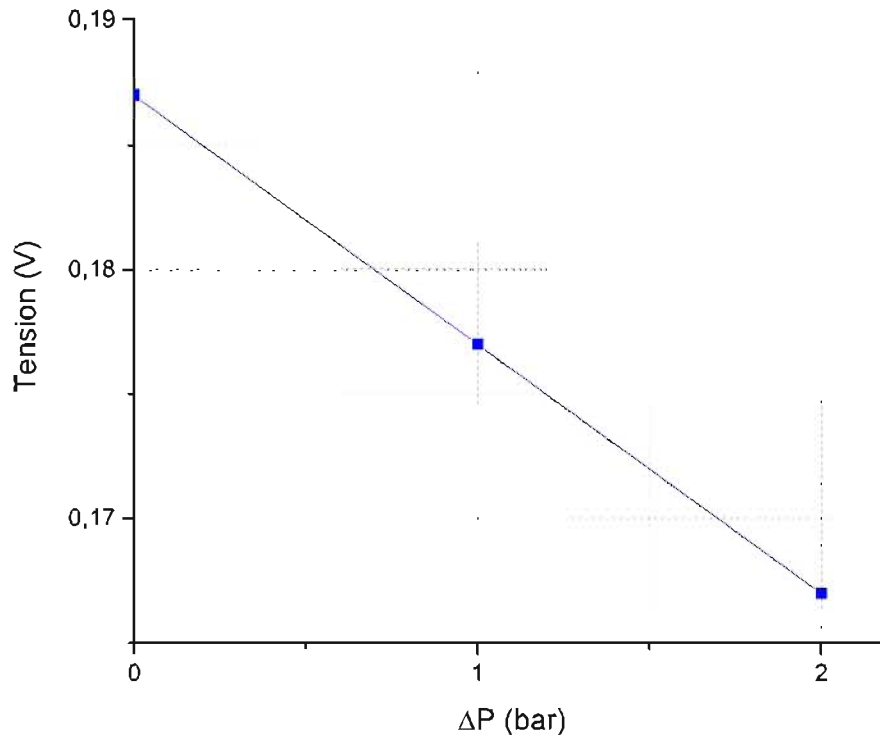


FIGURE 3.13 – Variation du signal mesurée par le capteur central (bouchon), retranscrit en signal 0-10 V, en fonction de ΔP (pression interne moins pression atmosphérique).

Pour mesurer l'effet de la dilatation, nous nous sommes rapprochés des conditions futures de synthèse, en remplaçant l'enceinte en aluminium utilisée auparavant par l'ampoule en quartz qui sera utilisée pour l'élaboration des matériaux. Cette ampoule a ensuite été placée dans une étuve afin d'effectuer un chauffage uniforme de l'ensemble. Un thermocouple a été fixé sur la face arrière du support des capteurs afin de déterminer précisément l'évolution de la température de ce support.

Lors des premiers essais, des petits plots en céramiques ont été utilisés pour maintenir l'ampoule ouverte au cours de l'expérience et mesurer uniquement la dilatation du système. En effet, l'expérience effectuée avec l'ampoule fermée aurait conduit à mesurer à la fois la dilatation du support mais aussi les variations de pression interne liées à l'augmentation de température.

La variation du signal fourni par les capteurs au cours d'un des tests est présentée sur la Figure 3.14. On remarque que lors du chauffage, le signal du capteur central (courbe bleue) augmente avec la température. La variation de ce signal est de 0,1 V entre la température ambiante et la température maximale de 140°C. En revanche, lors du refroidissement, le signal diminue avec la diminution de température avec une variation d'environ 0,1 V entre les températures maximales et ambiantes. Le même comportement est observée pour le signal retranscrit par le capteur du bord (courbe rouge). Le signal augmente lors du chauffage et diminue lors du refroidissement avec une variation de 0,1 V entre les températures ambiantes et maximales. Le comportement des deux capteurs est donc similaire vis à vis de la dilatation. Lors du chauffage, le système se dilate ce qui a pour effet d'éloigner les capteurs du bouchon : la tension augmente. Lors du refroidissement, le système retourne vers son état d'équilibre : la tension diminue. Il est donc envisageable

3.1. Mise au point d'un dispositif pour le contrôle en temps réel de la pression au cours du procédé de synthèse chimique

d'utiliser le capteur du bord, lors des expériences futures, pour mesurer cette dilatation et corriger en temps réel le signal perçu par le capteur central. Par ailleurs, nous avons vu précédemment que la variation de signal mesurée pour une pression de 1 bar était d'environ $\sim 0,01$ V. Ainsi, une correction très précise du bruit de fond sera nécessaire pour pouvoir observer les variations de pression.

Des tests sont actuellement en cours pour corriger le signal perçu par le capteur central à partir des mesures du capteur du bord. Un premier objectif sera de réaliser la synthèse d'un des matériaux déjà élaboré au laboratoire, $ZnGeP_2$ ou $AgGaGeS_4$, pour valider notre dispositif avant d'utiliser le système pour étudier des composés inconnus.

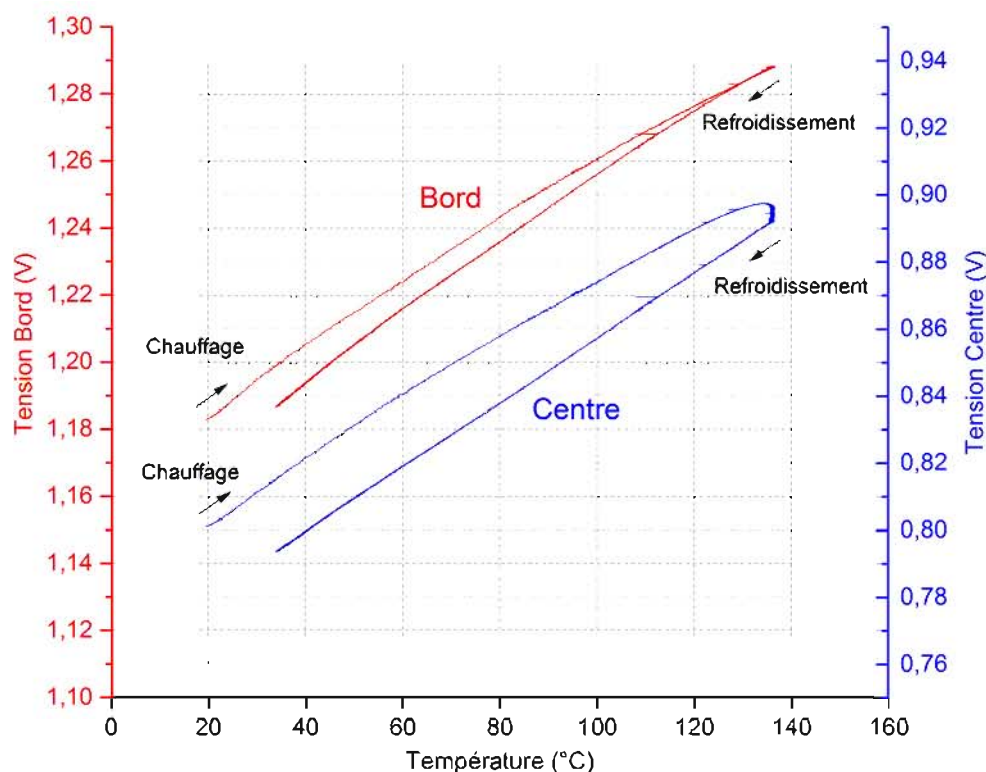


FIGURE 3.14 – Variation du signal émis par les capteurs Bord et Centre (bouchon) en fonction de la température de l'ensemble.

3.1.6 Conclusion

Dans cette partie, le principe et la mise au point d'un nouveau dispositif conçu pour améliorer le processus classique de synthèse chimique ont été présentés. En effet, la méthode de synthèse chimique en four double zone, décrite dans la partie 2, comporte plusieurs inconvénients. On peut citer, entre autre, le risque d'explosion lié aux variations de pressions incontrôlées qui nécessitent une adaptation spécifique du procédé, longue et coûteuse, lors de l'étude d'un nouveau matériau. Le dispositif présenté a pour but de mesurer en temps réel, l'évolution de la pression au cours du procédé de synthèse. Le premier objectif est de pouvoir agir sur le procédé pour réduire les risques d'explosions, en contrebalançant les pressions internes/externes de l'ampoule, par introduction d'un gaz autour du réacteur. Le second objectif est d'accéder à la cinétique de réaction pour

pouvoir optimiser les paramètres de synthèse et faciliter l'étude de nouveaux matériaux. Le principe du dispositif, son élaboration et les premiers tests ont été présentés au cours de cette étude. Les premières expériences ont mis en évidence la sensibilité du système à des différences de pression de l'ordre du bar ($\Delta P = 1$ bar). Ces tests ont par ailleurs souligné l'effet significatif de la dilatation du système sur les mesures des capteurs. Des tests sont actuellement en cours pour pouvoir corriger en temps réel l'effet du bruit de fond et ainsi déterminer la contribution de la variation de pression sur la mesure des capteurs. Ensuite, l'objectif est de pouvoir réaliser la synthèse d'un des matériaux précédemment étudié, $ZnGeP_2$ ou $AgGaGeS_4$, afin de valider le dispositif et de pouvoir l'utiliser pour le développement de composés nouveaux.

3.2 Amélioration des cristaux existants : Cas de ZnGeP_2

3.2.1 Contexte de l'étude

ZnGeP_2 est un matériau de composition II-IV- V_2 de structure chalcopyrite (groupe d'espace $I42d$), dérivé de la composition III- V_2 (comme GaP) par substitution ordonnée des groupes II (Zn) et IV (Ge) sur le site du groupe III (Ga) (Figure 3.15). C'est l'un des matériaux de référence pour la génération de fréquence entre 2 et 8 μm du fait de ses propriétés et de sa maturité technologique. En effet, il a un coefficient non-linéaire élevé ($d_{eff} = 75 \text{ pm.V}^{-1}$), une forte conductivité thermique ($35 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) et une importante tenue au flux laser (2 J.cm^2 à 2,05 μm , fréquence 10 kHz, $\tau = 30 \text{ ns}$) [1,182,207]. Malgré sa transparence potentielle allant de 0,65 à 13 μm , sa gamme d'utilisation se situe plutôt entre 1,9 et 8,6 μm . En effet, la présence de défauts absorbants et d'absorptions de phonons, que nous décrirons par la suite, limitent respectivement sa transparence aux courtes et grandes longueurs d'ondes.

Comme dans le cas d'AgGaGeS₄, l'élaboration de ce matériau s'avère difficile. D'une part, la forte pression de vapeur du phosphore peut entraîner des explosions lors du procédé de synthèse. D'autre part, lors de la croissance cristalline, une déviation de la composition par rapport à la stœchiométrie peut entraîner l'apparition de défauts dans le cristal nuisant fortement à sa transparence. Ceux-ci ont largement été étudiés ces dernières années par diverses méthodes : photoluminescence, absorption optique, résonance paramagnétique électronique (RPE), "Electron-nuclear double resonance spectroscopy" (ENDOR) et mesure d'effet Hall en température [208–212]. Ces études ont conduit à différentes hypothèses concernant la nature des défauts ayant un rôle dans les absorptions optiques dans ZGP autour de 2 μm .

Tout d'abord, le zinc et le phosphore étant volatils, ils peuvent former des phases binaires stables, Zn_3P_2 ($T_f = 1193^\circ\text{C}$) et ZnP_2 ($T_f = 1040^\circ\text{C}$) par exemple, entraînant des problèmes de stœchiométrie [184,200]. Par ailleurs, Zn_3P_2 peut précipiter au cours de la croissance de ZnGeP_2 induisant la formation d'inclusions et de trainées de précipités dans le cristal final [6]. Verozubova et al. ont indiqué que les précipités visibles traditionnellement dans les cristaux de ZGP étaient composés d'un mélange de Ge, Zn_3P_2 et de ZnGeP_2 [184]. Les fortes absorptions dans le proche infrarouge observées dans les cristaux bruts de croissance ont été attribuées à la présence de défauts ponctuels de type lacunes de zinc ou de phosphore (V_{Zn}^- , V_{P}^O). La concentration de ces défauts ponctuels est étroitement liée à la volatilité du zinc et du phosphore et augmente avec la perte de masse de ces composés. D'après certains auteurs, l'absorption à 1 μm serait liée à des lacunes de zinc ionisées (V_{Zn}^-) [214]. Par ailleurs, l'absorption à 2 μm serait en revanche due à l'excitation d'un électron de la bande de valence vers une lacune de zinc ionisée "accepteur" (V_{Zn}^-) ou d'un centre donneur (phosphore V_{P}^O ou Ge_{Zn}^+) vers la bande de conduction [215]. Cette absorption autour de 2 μm limite les performances puisque c'est la longueur d'onde de pompage utilisée pour la réalisation d'OPO à partir de cristaux de ZnGeP_2 [216,217].

D'autre part, ce matériau présente une transition de phase à 950°C comme on peut le voir sur le diagramme de phase publié par Buehler et al. [218] (Figure 3.16). La phase haute température $\beta\text{-ZnGeP}_2$ a une structure cubique où le Zn et le Ge occupent aléatoirement le même site cristallographique. En revanche, la phase basse température $\alpha\text{-ZnGeP}_2$ a une structure quadratique de type chalcopyrite où le Zn et le Ge occupent des sites cristallographiques distincts [218]. Ainsi, cette transition de phase peut engendrer des défauts de type antisite si le germanium vient à occuper le site du zinc ou inversement. C'est ce type de défauts, avec la substitution du Zn par le Ge, plutôt que les lacunes de

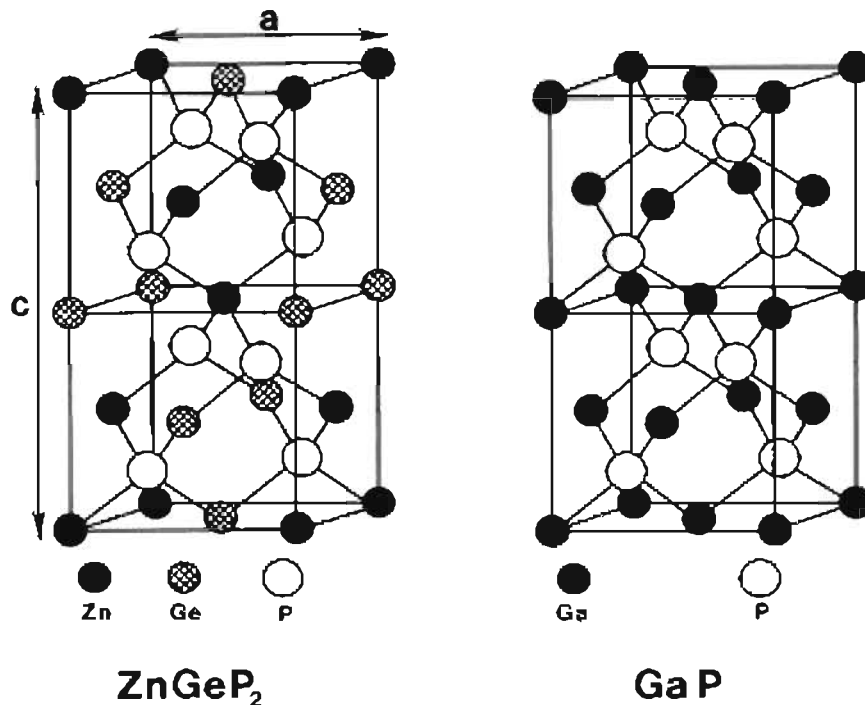
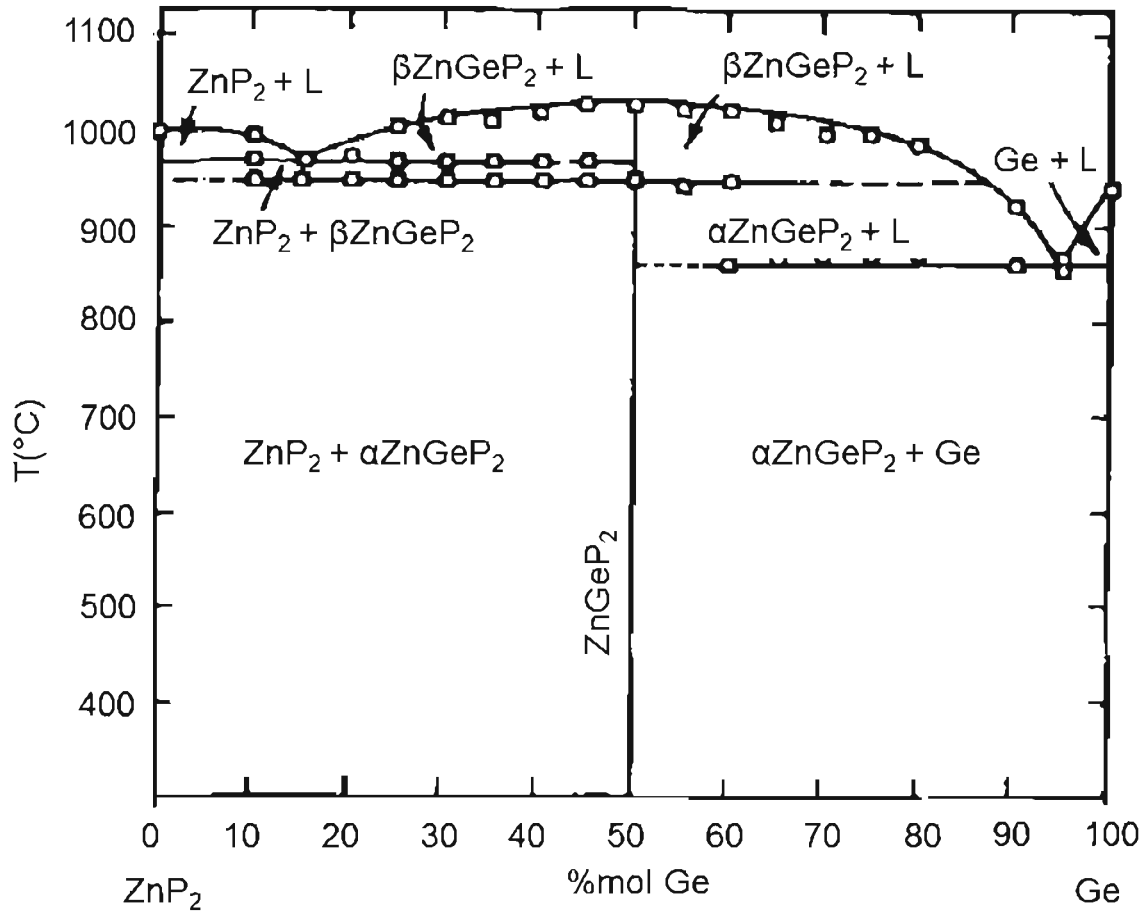


FIGURE 3.15 – Comparaison de la structure cristalline du composé GaP de structure zinc-blende avec celle du composé ternaire ZnGeP₂ de structure chalcopyrite [213].

zinc ou de phosphore citées précédemment, qui seraient responsables des absorptions de ZnGeP₂ entre 1 et 2,5 μm d'après certains auteurs [219]. Cependant, il faut souligner que la naissance de ces différents défauts est étroitement liée ce qui peut être à l'origine de ces diverses observations.

En conséquence, il est difficile de préparer des cristaux de ZnGeP₂ de grande taille et d'excellente qualité optique. On rappelle que les cristaux non-linéaires doivent avoir un coefficient d'absorption suffisamment faible pour être utilisés dans les systèmes optiques de conversion de fréquence laser (OPO). En particulier, le coefficient d'absorption de ces cristaux doit être le plus faible possible à la longueur d'onde du faisceau d'entrée (pompe) dans le cristal ($\sim 0,1 \text{ cm}^{-1}$). Les cristaux de ZGP obtenus traditionnellement après croissance cristalline présentent en général de fortes absorptions près de la bande de transfert de charge et autour de 2 μm . Ces cristaux possèdent en général un coefficient d'absorption de l'ordre de 0,5 à 1 cm^{-1} lorsqu'ils sont bruts de croissance [4,6] et sont donc inutilisables directement dans des systèmes OPO. Des traitements additionnels sont donc nécessaires pour diminuer l'absorption de ces cristaux à la longueur d'onde de pompe. Ces traitements peuvent être de deux types : (i) des recuits thermiques et/ou (ii) des irradiations [4,220].

Les recuits thermiques utilisés sont des procédés similaires à celui décrit dans la partie 2.2.3.8. Ils consistent à effectuer des traitements de plusieurs centaines d'heures, à des températures inférieures au point de fusion du matériau. La température a pour effet de provoquer la dilatation du réseau cristallin ce qui permet d'accueillir plus d'atomes en solution d'insertion et de favoriser la dissolution des précipités. Cela permet aussi

FIGURE 3.16 – Diagramme de phase de ZnGeP_2 tiré de [218].

de diminuer les contraintes accumulées dans le matériau et d'augmenter la diffusion des espèces. Ce type de traitements permet en général de réduire l'absorption des cristaux de ZGP jusqu'à environ $0,2\text{-}0,3\text{ cm}^{-1}$ [184].

Les traitements par irradiation consistent à soumettre le matériau à traiter à un faisceau d'électrons ou de rayons γ [210, 219, 221]. Ceci a pour effet de compenser ou de déplacer les défauts et ainsi de réduire les absorptions notamment autour de $2\text{ }\mu\text{m}$ ($1,4\text{-}2,5\text{ }\mu\text{m}$). En revanche, ces irradiations peuvent aussi créer de nouveaux défauts et ainsi augmenter l'absorption du matériau à d'autres longueurs d'ondes ($0,83\text{ }\mu\text{m}$) comme cela a été montré par Zwieback et al. [222]. À ce propos, Chunhui et al. ont breveté une technique de réduction du coefficient d'absorption de ZGP qui consiste en des post-traitements cumulant recuit et irradiation [220]. Cette méthode permet de traiter des échantillons de dimension de $6\text{ x }6\text{ x }16\text{ mm}^3$. Le coefficient d'absorption des échantillons à $2,05\text{ }\mu\text{m}$ était de $0,5\text{-}0,6\text{ cm}^{-1}$ avant traitement. La première étape du traitement consiste à effectuer une attaque acide sur la surface du matériau puis, après rinçage, à insérer celui-ci dans une ampoule en quartz mise sous vide. La deuxième étape est un traitement thermique de plusieurs heures au-dessous de la température de fusion de ZGP (ex : 700°C pendant 500 h). Enfin, la dernière étape consiste à irradier les cristaux avec des rayons gamma ou

des électrons (1-15 MeV). Après ces traitements, le coefficient d'absorption des cristaux traités a pu être diminué jusqu'à $\sim 0,05 \text{ cm}^{-1}$ à $2,05 \mu\text{m}$. Cependant, cette solution a pour principal inconvénient de n'être applicable qu'à des échantillons d'ouverture inférieure ou égale à $6 \times 6 \text{ mm}^2$. D'autre part, la combinaison d'attaque chimique suivie d'un recuit puis d'une irradiation s'avère être un procédé coûteux et très long. **La mise au point d'un procédé permettant de préparer des cristaux de ZnGeP_2 de grande ouverture ayant de faibles absorptions aux longueurs d'onde de pompe serait donc très intéressant.**

De nombreuses études ont ainsi été effectuées ces dernières années dans le but d'élaborer de cristaux de grande taille d'excellente qualité optique. Nous allons faire un état de l'art des principaux cristaux obtenus dans la littérature.

3.2.2 État de l'art

Zawilski et Schunemann ont obtenu en 2008, par la technique Bridgman horizontale, des cristaux de différentes tailles : $27 \times 39 \times 140 \text{ mm}^3$, $17 \times 30 \times 140 \text{ mm}^3$ et $11 \times 19 \times 140 \text{ mm}^3$ [183]. Le coefficient d'absorption de ces cristaux bruts de croissance n'a pas été communiqué par les auteurs. En revanche après recuits [223], le coefficient d'absorption à $2 \mu\text{m}$ de ces cristaux était respectivement de 0,04, 0,10 et 0,12 cm^{-1} avec une lumière polarisée selon la direction ordinaire (o) du cristal et de 0,16, 0,21 et 0,28 cm^{-1} avec une lumière polarisée selon la direction extraordinaire (e) du cristal. On peut voir ainsi que les cristaux de grande taille ont une meilleure qualité que les cristaux de petite taille. Ceci est dû au fait que ces cristaux sont moins sensibles aux variations de composition liées à la volatilité des différents constituants (partie 2.1.5.2).

Verozubova et al. ont obtenu en 2010 des cristaux de diamètre 20-30 mm et de longueur 100-170 mm par la technique Bridgman verticale [184, 224]. Soumis à une lumière o-polarisée, les cristaux brut de croissance avaient une absorption comprise entre 0,3 et 0,5 cm^{-1} à $2,05 \mu\text{m}$. Après traitement thermique à 600°C pendant 400 h, le coefficient d'absorption de ces cristaux à $2,05 \mu\text{m}$ a été réduit jusqu'à 0,1-0,2 cm^{-1} . Un traitement supplémentaire, par irradiation (électrons) a permis de réduire le coefficient d'absorption de ces cristaux à 0,02 cm^{-1} .

Récemment, Lei et al ont obtenu des cristaux de grande taille (50 mm de diamètre et de 140 mm de longueur) et petite taille (20 mm de diamètre et 140 mm de longueur) par la technique Bridgman verticale [4]. Sous lumière o-polarisée, les cristaux de grande et petite taille, bruts de croissance, avaient des coefficients d'absorption respectifs de 0,28-0,3 et 0,45-0,5 cm^{-1} . Après recuit, le coefficient d'absorption de ces cristaux a été respectivement diminué jusqu'à 0,15-0,17 et 0,20-0,28 cm^{-1} . Après irradiation électronique (3,8-4,1 MeV), le coefficient d'absorption de ces mêmes cristaux a été respectivement réduit à 0,02 et 0,06 cm^{-1} .

Au niveau industriel, la Société Eksma (Lituanie) qui revend des cristaux d'origine russe, propose des échantillons de ZGP avec $\alpha \sim 0,05\text{-}0,1 \text{ cm}^{-1}$ pour des ouvertures inférieures à $5 \times 5 \text{ cm}^2$ et des échantillons avec $\alpha \sim 0,2 \text{ cm}^{-1}$ pour des ouvertures de $10 \times 10 \text{ mm}^2$.

3.2.3 Problématique et objectifs

Nous avons vu que ZnGeP_2 était l'un des matériaux les plus utilisés pour la génération d'impulsions dans le moyen infrarouge. Cependant, les principales limitations de

ce matériau sont liées, d'une part, à la présence de défauts absorbants qui limitent sa transparence autour de la longueur d'onde de pompe ($\sim 2 \mu\text{m}$). D'autre part, ce matériau a une transparence qui s'étend jusqu'à $13 \mu\text{m}$ mais la présence d'une bande d'absorption à $9 \mu\text{m}$ limite son utilisation au-delà de cette longueur d'onde.

Ainsi, notre objectif a été d'essayer de limiter la présence de défauts et/ou de diminuer les absorptions dues aux vibrations de phonons afin d'améliorer les propriétés optiques de ZnGeP_2 .

Il a été montré dans la littérature qu'il était possible d'améliorer la transparence de certains matériaux en effectuant des substitutions ioniques. Par exemple, Kabanov et al. ont cherché à améliorer les propriétés optiques des matériaux non-linéaires AgGaSe_2 et HgGa_2S_4 en préparant des échantillons de composition mixte [225]. Les auteurs ont ainsi préparé des solutions solides $\text{AgGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$ et $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Ga}_2\text{S}_4$. Concernant le premier composé, avec $x=0,3-0,4$, la substitution du Ga par l'ion plus lourd In a eu pour effet, d'une part, de déplacer la bande de transfert de charge de $0,1 \mu\text{m}$ vers les grandes longueurs d'onde. D'autre part, ceci a aussi eu pour effet de déplacer les bandes d'absorption de phonon de $1 \mu\text{m}$ vers les grandes longueurs d'onde. Concernant $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Ga}_2\text{S}_4$, les auteurs ont mélangé les composés HgGa_2S_4 et CdGa_2S_4 . Le composé avec $x=0,35$ avait un coefficient d'absorption deux à trois fois inférieur à celui de HgGa_2S_4 dans la fenêtre maximale de transparence d'un laser CO_2 ($9,4$ et $10,6 \mu\text{m}$). Ainsi, la substitution d'un ion par un ion plus lourd peut permettre de déplacer les bandes d'absorption de phonon vers les grandes longueurs d'onde. Ceci permettrait dans le cas de ZGP d'augmenter sa gamme utilisable dans le moyen infrarouge. En revanche, cette substitution pourrait aussi déplacer la bande de transfert de charge de quelques dizaines de microns, vers les grandes longueurs d'onde. Ceci aurait donc pour effet de limiter la transparence de ZGP aux courtes longueurs d'ondes. Cependant, la bande de transfert de charge étant située à environ $0,6 \mu\text{m}$, ce déplacement ne devrait pas être dommageable pour nos applications, le pompage de ZGP se faisant à $2 \mu\text{m}$.

Par conséquent, nous avons cherché à effectuer des substitutions ioniques dans ZnGeP_2 dans le but de :

- déplacer la bande d'absorption multiphonons ($9 \mu\text{m}$) vers les grandes longueurs d'ondes afin d'augmenter la gamme de transparence utile de ZnGeP_2 ;
- diminuer l'absorption de ZnGeP_2 à $9 \mu\text{m}$ en diminuant l'énergie de vibrations associé à cette absorption ;
- améliorer la transparence de ZnGeP_2 aux courtes longueurs d'onde.

L'objectif a été, comme dans l'étude de Kabanov et al. [225], de déplacer la bande de transfert de charge vers les grandes longueurs d'onde et de déplacer les bandes d'absorption de phonon d'environ $1 \mu\text{m}$ vers les grandes longueurs d'onde. Ainsi, dans notre cas, plusieurs substitutions ont été envisagées :

- Remplacer le Zn par Cd ou Hg ;
- Remplacer le Ge par Sn ou Pb ;
- Remplacer le P par As ou Sb.

Nous avons vu dans la partie 1.4.2 que la non-linéarité était fortement dépendante de la liaison anion-cation et particulièrement de l'anion considéré. Ainsi, afin de ne pas dégrader les propriétés non-linéaires de ZnGeP_2 , nous avons choisi d'effectuer des substitutions ioniques des cations Ge^{4+} et/ou Zn^{2+} plutôt que de l'anion P^{3-} . Cependant, considérant la toxicité des différents éléments, nous avons favorisé dans un premier temps la substitution du germanium par l'étain plutôt que d'utiliser le plomb, le cadmium ou le mercure qui sont des composés relativement toxiques et donc difficile à manipuler.

Pour cela, nous avons suivi deux approches : (i) une approche théorique où nous avons étudié l'influence de cette substitution sur les propriétés électroniques de ZnGeP_2 par calculs *ab initio*; (ii) une approche expérimentale où nous avons préparé et caractérisé optiquement des cristaux de $\text{ZnGeP}_2:\text{Sn}$.

3.3 Amélioration des propriétés de ZnGeP₂ : Approche théorique

Les calculs *ab initio* permettent de simuler les propriétés des matériaux en calculant la structure électronique de la matière. Ces simulations permettent, d'après la composition chimique et la structure d'un cristal, de prédire ses propriétés. Dans notre cas, nous nous sommes intéressés aux propriétés :

- structurales (paramètres du réseau, distances interatomiques...);
- électroniques (énergie de gap, densité d'état, structure de bande...);
- optiques (fonction diélectrique, spectre de transmission...).

Dans cette étude, nous avons entrepris des calculs *ab initio* avec deux objectifs principaux : (i) déterminer l'origine de la bande d'absorptions de ZGP à 9 μm (ii) étudier l'influence de l'ajout d'un dopant sur les propriétés de ZGP.

Nous allons tout d'abord décrire les outils théoriques ainsi que les méthodes utilisés pour effectuer ces simulations avant de présenter nos résultats.

3.3.1 Outils théoriques

3.3.1.1 Théorie de la fonctionnelle de la densité

La théorie de la fonctionnelle de la densité, "Density Functional Theory" (DFT), permet de ramener le problème complexe d'un système d'électrons en interaction, à un problème à un seul électron. Toutes les propriétés (les états propres à N corps) d'un système de particules en interactions sont déterminées par la densité $\rho_o(\mathbf{r})$ électronique de l'état fondamental. Toute observable décrivant le système est ainsi une fonctionnelle de la densité $\rho_o(\mathbf{r})$.

La DFT est fondée sur le théorème d'Hohenberg et Kohn [226], qui permet d'exprimer l'état fondamental d'un système de N électrons, subissant les effets d'un potentiel extérieur V_{ext} , comme une fonctionnelle de la densité des charges électroniques $\rho(\mathbf{r})$ seule :

$$E[\rho] = \int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d(\vec{r}) + \Gamma[\rho] \quad (3.5)$$

Le minimum de $E[\rho]$ correspond à la densité de l'état fondamental dans ce système à N électrons. Dans cette approche, $\Gamma[\rho]$ peut s'écrire sous la forme :

$$\Gamma[\rho] = T[\rho] + E_H[\rho] + E_{XC}[\rho] \quad (3.6)$$

avec

- $T[\rho]$ l'énergie cinétique des électrons non interagissants de densité $\rho(\mathbf{r})$;
- $E_H[\rho]$ l'énergie Hartree ou de Coulomb des électrons ;
- $E_{XC}[\rho]$ l'énergie d'échange et de corrélation qui prend en compte les interactions entre électrons.

Kohn et Sham [227] ont ensuite apporté des simplifications afin de ramener le traitement d'un système de N électrons en interactions, à un système d'électrons sans interactions mutuelles mais soumis à un potentiel effectif V_{eff} tel que :

$$V_{eff}(r) = V_{ext}(r) + V_{XC}(r) + \frac{1}{2\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(r')}{r-r'} dr' \quad (3.7)$$

Le potentiel d'échange et de corrélation étant défini par :

$$V_{XC}(r) = \frac{\delta E_{XC}[\rho]}{\delta \rho(r)} \quad (3.8)$$

La résolution de l'équation de Schrödinger permet ensuite de déterminer les états propres ψ_i et énergies E_i du système :

$$H_{eff}\psi_i(r) = E_i\psi_i(r) \quad (3.9)$$

H_{eff} étant l'hamiltonien effectif du système défini par :

$$H_{eff} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V_{eff}(r) \quad (3.10)$$

où :

$$\rho(r) = \sum_{\text{états occupés}} |\psi_i(r)|^2 \quad (3.11)$$

La résolution de cette équation doit s'effectuer de manière auto-cohérente car le potentiel effectif dépend de la densité $\rho(r)$, qui dépend elle-même des fonctions d'onde ψ_i . La résolution du problème à un électron nécessite en pratique une densité $\rho_{in}(r)$ d'essai qui est utilisée pour déterminer $V_{eff}(r)$. La résolution de l'équation 3.9 permet ainsi d'obtenir une nouvelle densité $\rho_{out}(r)$. Cette procédure est ainsi recommencée jusqu'à l'auto-cohérence ($\rho_{out}(r) = \rho_{in}(r)$).

3.3.1.2 L'échange et la corrélation

Le terme d'échange et de corrélation rend compte, de manière approchée, de l'interaction entre électrons. Il est nécessaire de faire une approximation concernant ce terme afin de pouvoir calculer l'énergie totale du système [228]. Les approximations les plus utilisées sont celles : (i) de la densité locale, "Local Density Approximation" (LDA) et (ii) du gradient généralisé, "Generalized Gradient Approximation" (GGA). L'approximation LDA consiste à remplacer le gaz inhomogène d'électrons en interactions mutuelles, par un gaz homogène d'électrons. L'énergie d'échange et de corrélation s'écrit alors :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \epsilon_{XC}[\rho(r)]\rho(r)dr \quad (3.12)$$

avec

ϵ_{XC} la densité d'énergie d'échange et de corrélation.

Différents modèles peuvent être utilisés en fonction du système étudié, le plus courant étant celui de Hedin-Lundqvist [229] qui s'applique en général aux matériaux non magnétiques.

Cette approximation LDA est généralement valide pour des densités qui varient lentement. Bien qu'elle surestime l'intensité des liaisons chimiques dans les molécules et les solides, elle donne des résultats satisfaisants pour de nombreux systèmes. Le développement du terme d'échange et de corrélation au second ordre permet en partie de corriger ce défaut en utilisant l'approximation du gradient généralisé (GGA) [230]. Dans l'approximation GGA, l'énergie d'échange et de corrélation est exprimée sous la forme :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho] = \int f(\rho, \vec{\nabla}\rho)d\vec{r} \quad (3.13)$$

avec f fonction "semi-locale" de la densité et du gradient de densité.

Pour certains systèmes, la GGA donne de meilleurs résultats et une meilleure précision que la LDA.

Dans notre étude, la GGA a été la mieux adaptée et a donc été utilisée pour les calculs qui vont être présentés par la suite.

3.3.1.3 La méthode FLAPW (Full Potential Linearized Augmented Plane Waves) et le code WIEN2k

La méthode FLAPW fait partie des méthodes les plus précises pour le calcul de la structure électronique d'un cristal [231]. Cette méthode est implémentée dans le code WIEN2k que nous avons utilisé lors de cette étude [231]. Elle permet, de façon générale, de résoudre les équations de Kohn-Sham pour la densité de l'état fondamental, l'énergie totale et les vecteurs propres (bandes d'énergie) de systèmes constitués de plusieurs électrons (comme un cristal) par l'introduction d'un ensemble de bases adaptées à ce problème [231].

Pour calculer l'énergie totale E_{tot} , on introduit les orbitales de Kohn-Sham Ψ_{ik}^σ qui sont solutions de l'équation 3.9, et les densités de spin n_σ :

$$n_\sigma = \sum_{i,k} n_{ik}^\sigma |\Psi_{ik}^\sigma(\vec{r})|^2 \quad (3.14)$$

avec n_{ik}^σ les nombres d'occupations tels que :

$$0 \leq n_{ik}^\sigma \leq \frac{1}{w_k} \quad (3.15)$$

où w_k est le poids imposé par la symétrie du point k considéré. La variation de l'énergie totale donne ensuite l'équation de Kohn-Sham classique :

$$[-\nabla^2 + V_{Ne} + V_{ee} + V_{xc}] \Psi_{ik}^\sigma(\vec{r}) = \epsilon_{ik}^\sigma \Psi_{ik}^\sigma(\vec{r}) \quad (3.16)$$

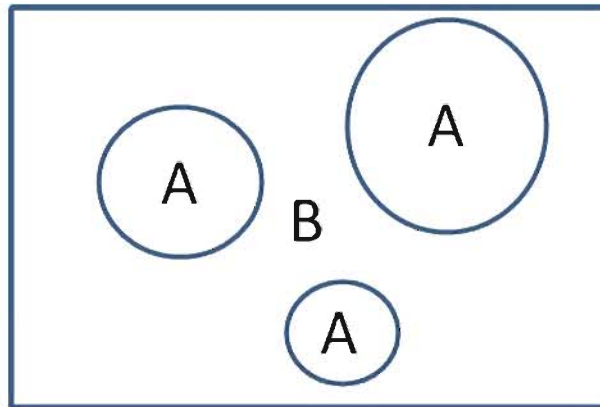


FIGURE 3.17 – Division de la cellule unitaire en sphères atomiques (A) et région interstitielle (B).

Dans la méthode FLAPW, l'espace (la cellule unitaire) est découpé en deux régions (Figure 3.17) :

1. les sphères atomiques (qui ne se chevauchent pas), centrées sur les sites atomiques ;

2. la région interstitielle.

Les fonctions d'ondes solutions de l'équation précédente sont exprimées selon différents ensembles de bases selon ces régions.

1. à l'intérieur des sphères atomiques t de rayon R_t , chaque fonction ϕ est exprimée comme une combinaison linéaire des fonctions radiales u_l (et de leurs dérivées) multipliée par les harmoniques sphériques $Y_{lm}(\vec{r})$:

$$\phi(k_n, \vec{r}) = \sum_{l,m} [A_{lm}(k_n)u_l(\vec{r}, E_l) + B_{l,m}(k_n)\dot{u}_l(\vec{r}, E_l)]Y_{lm}(\vec{r}) \quad (3.17)$$

avec $u_l(\vec{r}, E_l)$ solution radiale de l'équation de Schrödinger pour l'énergie E relative au potentiel sphérique de la sphère t . Cette solution est obtenue par intégration numérique de l'équation radiale de Schrödinger sur une grille de points dans cette sphère.

$\dot{u}_l(\vec{r}, E_l)$ est la dérivée de u_l prise à la même énergie E_l :

$$\dot{u}_l(\vec{r}, E_l) = \frac{\delta u_l(\vec{r}, E)}{\delta E} \Big|_{E_l} \quad (3.18)$$

Une combinaison linéaire des fonctions $u_l(\vec{r}, E_l)$ et $\dot{u}_l(\vec{r}, E_l)$ constitue une linéarisation de la fonction radiale. Les coefficients A_{lm} et B_{lm} sont fonction de \vec{k}_n :

$$\vec{k}_n = \vec{k} + \vec{K}_n \quad (3.19)$$

avec

- \vec{k} le vecteur d'onde réduit dans la première zone de Brillouin ;
- \vec{K}_n vecteur du réseau réciproque.

\vec{k}_n est déterminé par les conditions aux limites à la frontière de la sphère t considérée. Les coefficients A_{lm} et B_{lm} sont calculés en imposant la continuité de la fonction d'onde et de sa dérivée sur la surface des sphères atomiques.

2. A l'intérieur de la région interstitielle, chaque fonction ϕ est exprimée comme une onde plane :

$$\phi(k_n, \vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i\vec{k}_n \vec{r}} \quad (3.20)$$

avec Ω le volume de la cellule unitaire.

Les solutions des équations de Kohn-Sham sont développées dans ces différents ensembles de base LAPW selon la méthode de variation linéaire :

$$\Psi_k(\vec{r}) = \sum_n c_n \phi(\vec{k}_n, \vec{r}) \quad (3.21)$$

Les coefficients c_n sont déterminés par le principe de Rayleigh-Ritz. La convergence est contrôlée par un paramètre de coupure $R^{mt} K_{max}$:

$$R^{mt} K_{max} = 6 - 9 \quad (3.22)$$

avec

- R_m étant la sphère atomique de la cellule unitaire ayant le plus petit rayon ;

- K_{max} la magnitude du vecteur K le plus grand.

Par ailleurs, il est possible d'utiliser un traitement "Full-Potential" en n'effectuant aucune approximation sur la forme du potentiel utilisé. Le potentiel est ainsi exprimé sous les formes :

1. à l'intérieur des sphères atomiques :

$$V(r) = \sum_{L,M} V_{L,M}(r) Y_{L,M}(r) \quad (3.23)$$

2. à l'extérieur des sphères atomiques

$$V(r) = \sum_K V_K e^{iKr} \quad (3.24)$$

L'approximation de Muffin-Tin consiste à ne retenir que les termes $L = 0$ et $M = 0$ dans la première expression et $K = 0$ dans la seconde. Cette procédure revient à considérer la moyenne sphérique à l'intérieur des sphères et la moyenne du volume dans la région interstitielle.

La sensibilité de la méthode FLAPW dépend du nombre de vecteurs du réseau réciproque utilisés pour le développement des équations décrivant Ψ .

3.3.2 WIEN2k

Le package Wien2k, dont nous avons parlé précédemment (partie 3.3.1.3), inclue différents programmes indépendants qui sont liés via des scripts "Perl" dont le flux et l'usage sont schématisés sur la Figure 3.18. Dans cette partie, nous allons expliquer brièvement les différentes étapes de fonctionnement de ce programme.

3.3.2.1 Construction de la structure

La première étape consiste à créer un fichier décrivant la structure du matériau à étudier. Différentes informations peuvent alors être entrées telles que :

- le groupe d'espace ;
- les paramètres du réseau cristallin ;
- les atomes considérés et leur position (x, y, z) .

Une fois ces données renseignées, un fichier de type ".struct" est créé et servira d'entrée à WIEN2k.

3.3.2.2 Initialisation

La seconde étape est une étape d'initialisation, qui permet, à partir du fichier de base créé précédemment, de produire divers fichiers nécessaires à la réalisation du calcul. Cette étape est composée des programmes [231] :

- NN : liste les distances entre les plus proches voisins jusqu'à une distance limite spécifiée et permet de déterminer le rayon des sphères atomiques ;
- SGROUP : détermine le groupe d'espace de la structure définie précédemment (fichier .struct), ce programme propose éventuellement une description plus compacte dans la maille primitive si une maille conventionnelle a été utilisée ;

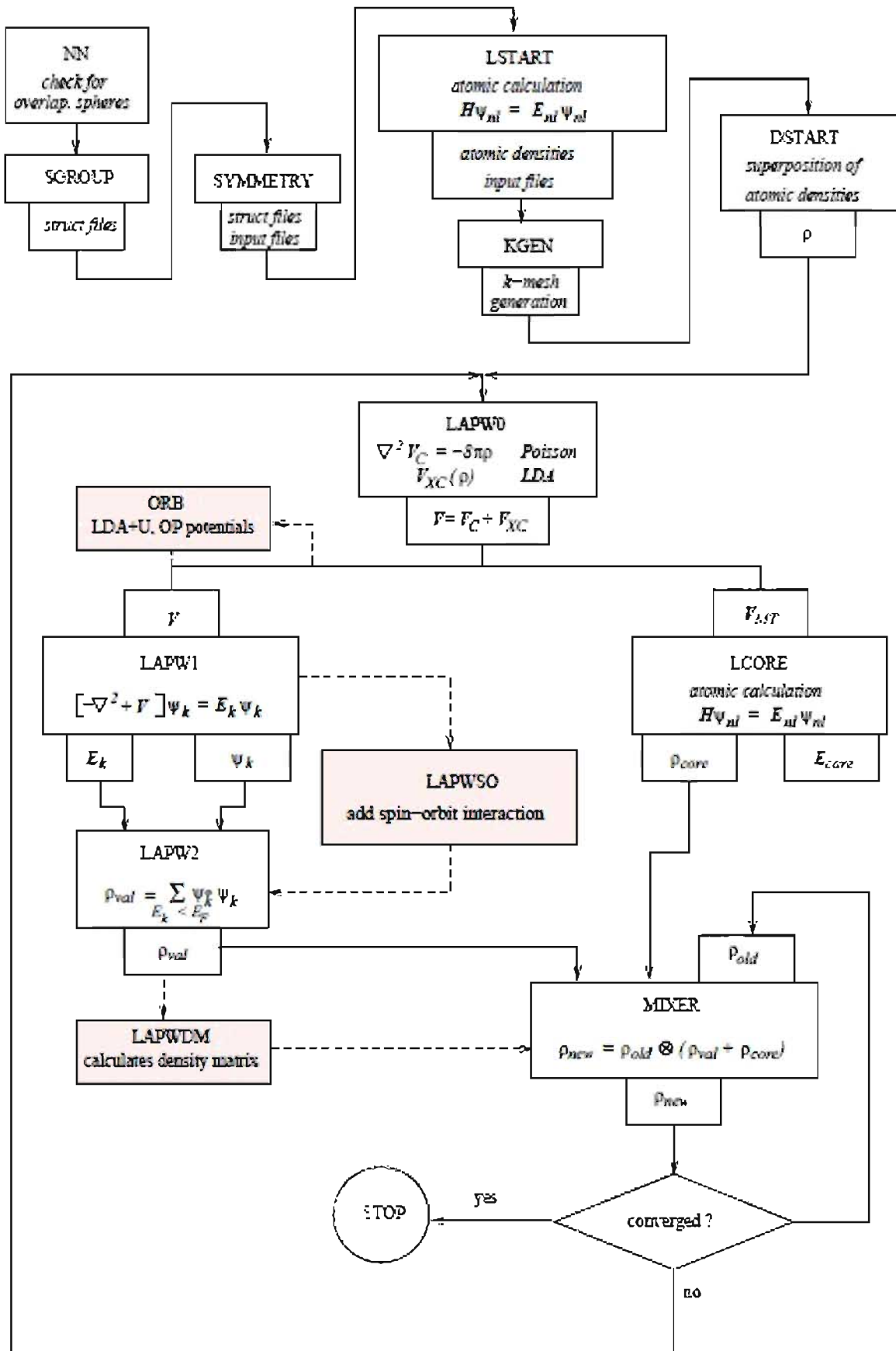


FIGURE 3.18 – Flux et usage des différents programmes dans Wien2k [231].

- SYMMETRY : génère à partir du fichier ".struct" les opérations de symétrie du groupe d'espace, produit l'expansion LM pour les harmoniques du réseau, détermine le groupe ponctuel de chaque site atomique et les matrices locales de rotation ;
- LSTART : construit les densités d'atomes libres et détermine comment chaque orbitale est traitée dans le calcul de la structure de bandes (avec ou sans orbitales locales, comme état de cœur ou bande...);
- KGEN : génère une maille de vecteurs d'ondes, notés "k", dans la partie irréductible de la zone de brillouin ;
- DSTART : superpose les densités atomiques fournies par LSTART, pour construire une densité de départ pour le cycle SCF.

3.3.2.3 Cycle d'auto-cohérence, "self-consistency cycle" (SCF)

Une fois l'initialisation effectuée, un critère de convergence est défini. Dans notre cas, une variation d'énergie de moins de 0.0001 eV a été choisie. Le calcul est ensuite réalisé en effectuant un cycle d'auto-cohérence (SCF). Ce cycle SCF suit les étapes suivantes :

- LAPW0 : détermine un potentiel à partir de la densité (éq. de Poisson) ;
- LAPW1 : calcule les bandes de valence (diagonalisation) ;
- LAPW2 : calcule les densités de valence à partir des vecteurs propres ;
- LCORE : calcule les densités et états de cœur ;
- MIXER : mixe les densités d'entrée et de sortie.

Une fois le critère de convergence atteint pour trois itérations successives, le calcul est stoppé. Ce calcul peut avoir une durée de quelques minutes à plusieurs jours en fonction du nombre d'atomes, de la taille de la maille et du maillage (nombre de vecteurs d'ondes) considérés.

3.3.2.4 Optimisation structurale

Lorsque le cycle SCF a convergé, l'étape suivante consiste à optimiser les paramètres de maille. L'objectif est ainsi de relaxer la structure de manière à trouver les paramètres correspondant à la valeur minimale de l'énergie totale du système. Pour cela, nous avons fait varier deux paramètres :

1. le volume de la maille ;
2. le rapport c/a (maille quadratique).

Le tracé des courbes d'énergie en fonction du volume de la maille et du rapport c/a permet d'optimiser la structure et de trouver les paramètres correspondant à la valeur minimale de l'énergie du système. Par ailleurs, il est intéressant de noter que la courbe d'énergie totale du système en fonction du volume de la maille permet d'accéder à des grandeurs physiques telles que l'énergie de cohésion ou les constantes et modules élastiques (estimation du module d'Young du système).

3.3.2.5 Calcul de la structure électronique

Une fois la relaxation du système effectuée, il est possible de calculer différentes propriétés telles que :

- la structure de bande ;
- la densité d'état, "Density of States" (DOS) ;
- les densités électroniques ;

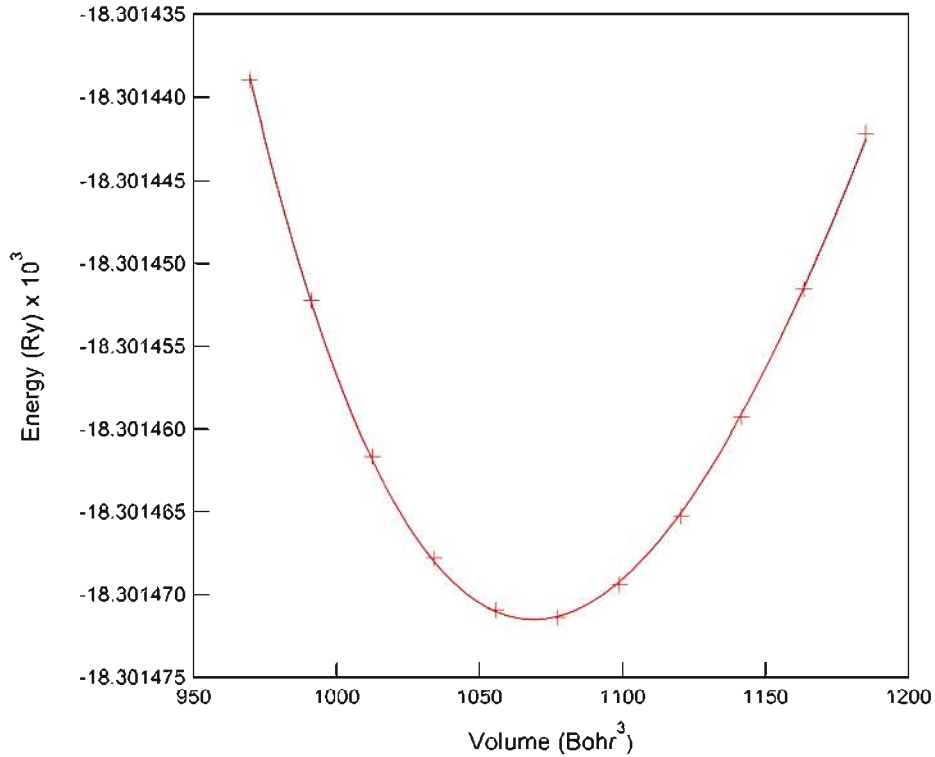


FIGURE 3.19 – Variation de l'énergie en fonction du volume de la maille.

- les propriétés optiques (fonction diélectrique) ;
- le spectre de rayons-X.

Nous avons ainsi appliqué la méthode précédemment décrite pour calculer les propriétés de ZnGeP_2 .

3.3.3 Etude de ZGP

La première étape a donc consisté à minimiser l'énergie du système en fonction du rapport c/a et du volume de la cellule unitaire. La minimisation de l'énergie en fonction du volume est présentée sur la Figure 3.19. Les paramètres de maille et le volume de la maille calculés ont été comparés aux valeurs expérimentales mesurées par DRX sur des échantillons de ZGP préparés à l'ONERA (Tableau 3.1). Les écarts sur les paramètres de maille et le volume sont respectivement de 0,8% et 2,4 % ce qui démontre le très bon accord des valeurs calculées par rapport aux mesures.

 TABLE 3.1 – Paramètres de maille et volume des mailles expérimentaux et théoriques de ZnGeP_2 .

	a (Å)	c (Å)	Volume (Å ³)
Expérimental	5,46	10,71	319
Calculé	5,50	10,79	327

Nous avons ensuite calculé la structure de bande et la densité d'états électronique de ZGP dont nous allons maintenant présenter les résultats.

3.3.3.1 Calcul de la structure de bande de ZGP

La première zone de Brillouin correspondant à la structure chalcopyrite est représentée sur la Figure 3.20. La structure de bandes de ZGP est représentée sur la Figure 3.21. Le sommet de la bande de valence (BV) est situé à Γ . On note par ailleurs deux minima dans la bande de conduction situés à Γ et aux environs de H. Cette structure de bande indique donc que le gap de ZGP peut être : (i) direct lors d'une transition à vecteur d'onde constant à Γ (Figure 3.21- flèche rouge) (ii) indirect lors d'une transition entre Γ et H (Figure 3.21- flèche bleue). Ces deux bandes interdites ont respectivement pour valeur 0,94 eV et 0,89 eV.

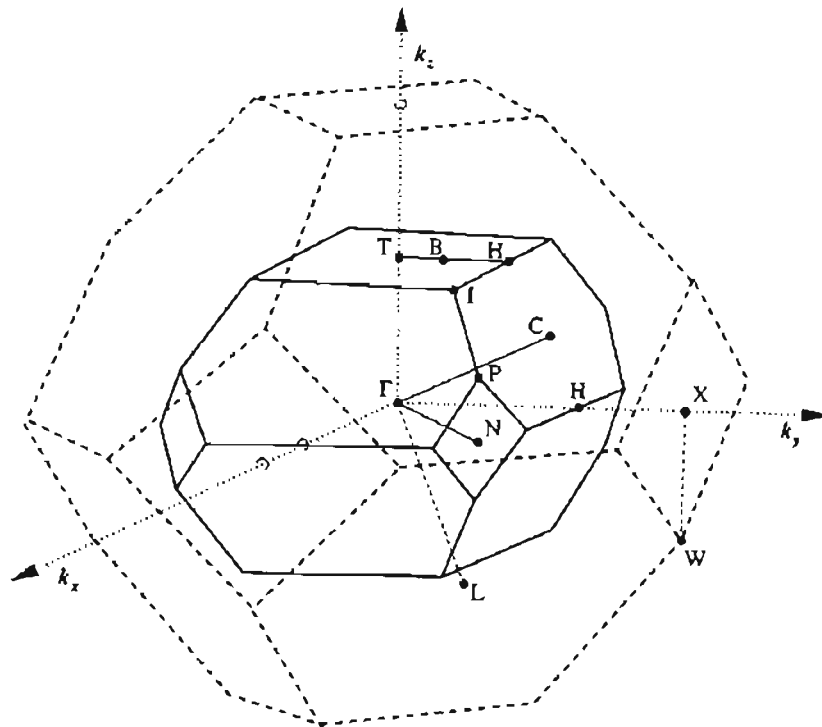


FIGURE 3.20 – Première zone de Brillouin de la structure chalcopyrite (lignes solides) et sa relation avec la structure zinc-blende (pointillés) . Les points X, L et W se trouvent sur la zone de Brillouin de la structure zinc-blende [232].

Ces résultats concordent avec les observations faites dans la littérature. En effet, de nombreuses études ont été consacrées à la détermination du caractère du gap de ZGP. Cependant, un consensus n'est toujours pas établi concernant le caractère pseudo-direct ou indirect du gap de ce matériau [232]. Expérimentalement, une faible et lente augmentation de la bande d'absorption a été observée ce qui est à la fois cohérent avec une transition de type indirecte ou une transition directe très faible [233]. Jaffe et al. [213] ont effectué les premiers calculs DFT utilisant une méthode "mixed basis-set" et ont obtenu un gap pseudodirect à Γ_3 suivi de minima à N et T. Ils ont rapporté des valeurs calculées et expérimentales de respectivement 1,09 et 1,99 eV pour un gap pseudo-direct. Pour un

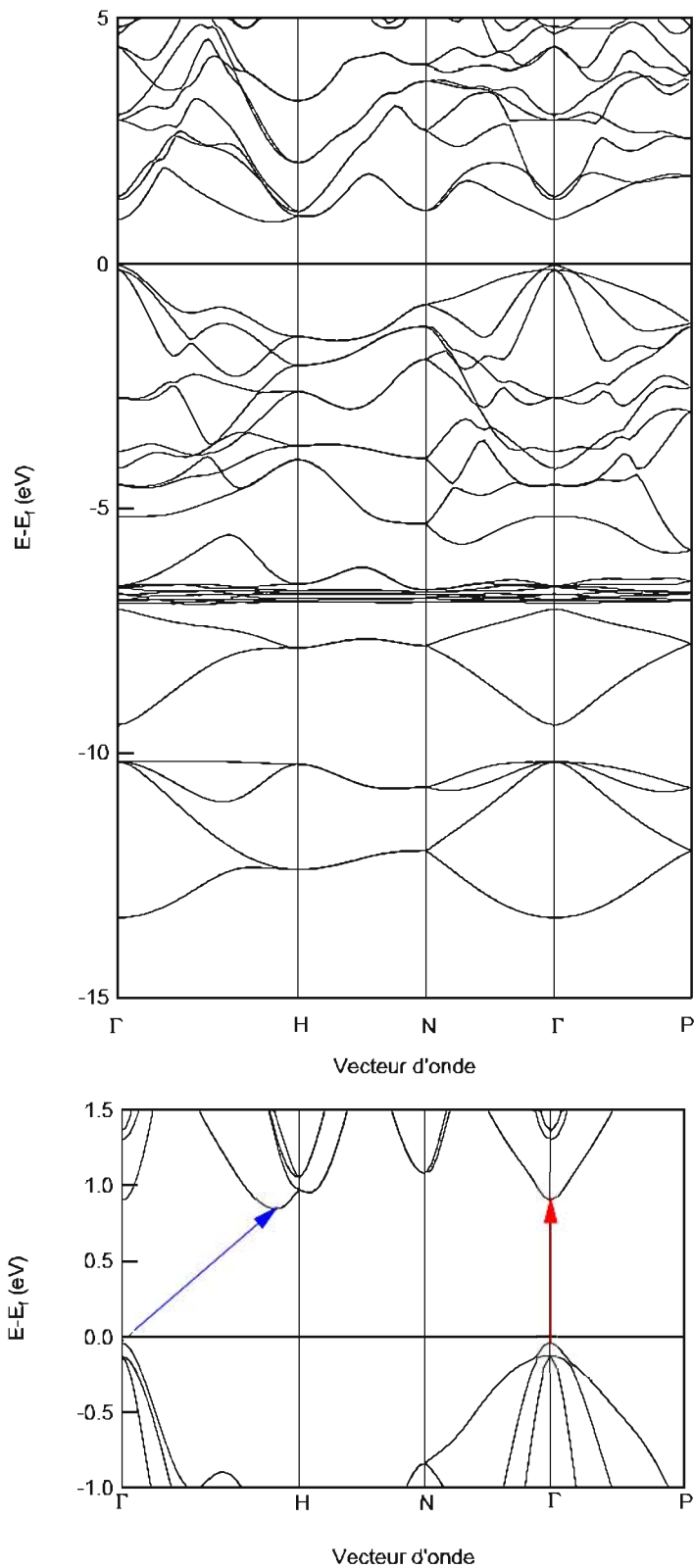


FIGURE 3.21 – Structure de bande de ZnGeP₂ calculée à partir de Wien2K (haut) et zoom au niveau du gap (bas).

gap direct, les valeurs calculées et expérimentales étaient de 1,19 et 2,34 eV. Varea de Alvarez et al. [234] ont effectué des calculs empiriques du pseudopotentiel et ont trouvé un gap direct à Γ_1 et un gap indirect à N. Zapol et al. [235] ont effectué des calculs "all-electrons" en utilisant un ensemble de base d'orbitales gaussiennes et ont établi que la détermination d'un minimum dépendait fortement du volume de la cellule unitaire. Ils ont ainsi obtenu des minima suivant l'ordre N_1 , Γ_1 , T_1 et T_2 . Limpijumngong et al. [232] ont utilisé une méthode de calcul en "full-potential linear muffin-tin" dans l'approximation LDA et ont trouvé plusieurs minima dans la bande de conduction dont le plus faible à B, un point situé à proximité de Γ . Il ont indiqué que le gap de ZGP avait un caractère plutôt pseudo-direct qu'indirect mais que d'autres études étaient à mener pour confirmer cette affirmation.

3.3.3.2 Calcul de la densité d'états

Le calcul des densités d'états locales, "Local Density Of States" (LDOS) permet d'accéder à des informations concernant la nature des liaisons chimiques dans le cristal considéré. Ainsi, la densité d'états locale, projetée sur un état du moment orbital l , est définie par :

$$n_l(E) = 2 \sum_{\vec{k},n} \delta(E - E_{\vec{k},n}) \sum_m |\langle l_m | \Psi_{\vec{k},n} \rangle|^2 \quad (3.25)$$

avec n l'indice de la bande d'énergie considérée.

La LDOS est une généralisation de la densité d'états qui donne le nombre d'états accessibles pour chaque valeur de l'énergie pour un cristal parfait infini. La notion de LDOS est valable aussi bien pour un cristal parfait que pour une structure amorphe et ne dépend que de l'environnement local de l'atome considéré. Le choix de la base de décomposition ($p_x, p_y, p_z \dots$) est fonction des symétries du système étudié. La symétrie de ZGP étant *quadratique*, nous avons choisi une base atomique *spdf* pour le développement des LDOS.

Les résultats des calculs de DOS sont représentés sur la Figure (3.22).

Il apparait que le sommet de la bande de valence entre -2 eV et 0 eV, est composé principalement des orbitales p du phosphore (P- p). La contribution des orbitales d du zinc (Zn- d), p du germanium (Ge- p) et p du zinc (Zn- p) semble équivalente et très faible par rapport à celle de P- p . Entre -2 et -5 eV, les orbitales P- p et Ge- p ont un rôle majoritaires. La contribution des orbitales Zn- d est faible tandis que celle des orbitales Zn- p est très faible et quasi-nulle au dessous de 4 eV. Entre -5 et -9 eV, la bande de valence est principalement composée des orbitales d du zinc (Zn- d), avec une contribution significative des orbitales P- p entre -6 et -7 eV. La contribution des orbitales Zn- p et Ge- p est quant à elle négligeable.

Les liaisons peuvent également être visualisées en représentant les contours d'isodensité de charges dans les différents plans cristallographiques. Les cartes de densités de charge pour les plans (001), (-110) et (010) sont visibles sur la Figure 3.23.

Plusieurs remarques peuvent être faites au regard de cette figure :

- plan (001) : comme attendu, aucune liaison n'est visible dans ce plan. Néanmoins, la densité de charge autour des atomes de zinc et de germanium n'est pas parfaitement sphérique ce qui indique que ces atomes sont impliqués dans des liaisons à caractère covalent.
- plan (-110) : on constate une directionnalité des charges entre les atomes Ge-P et Zn-P indiquant la présence de liaisons entre ces atomes. Concernant la liaison Ge-P,

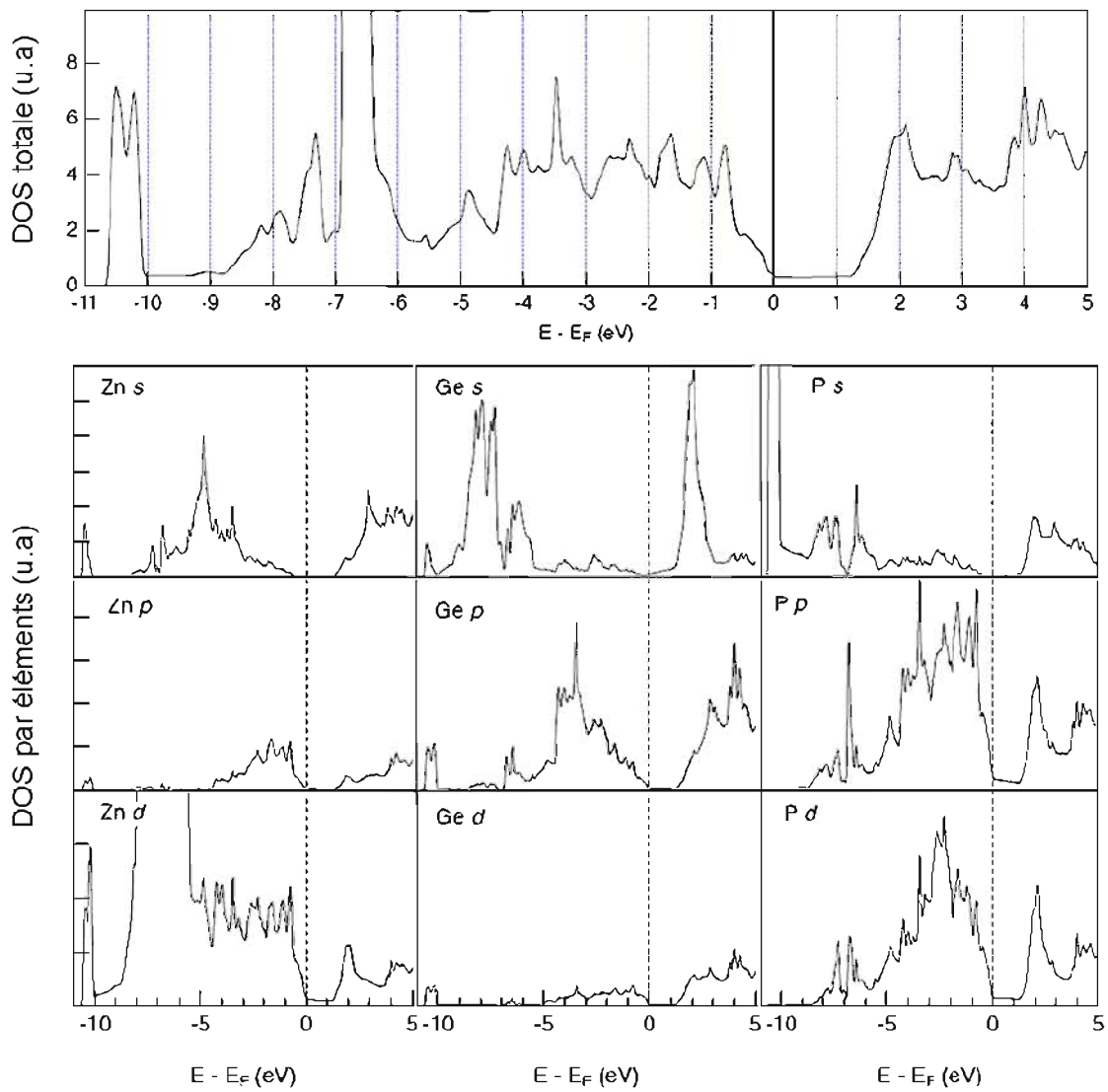


FIGURE 3.22 – Densités d'état par éléments et somme des densités d'états de ZnGeP₂.

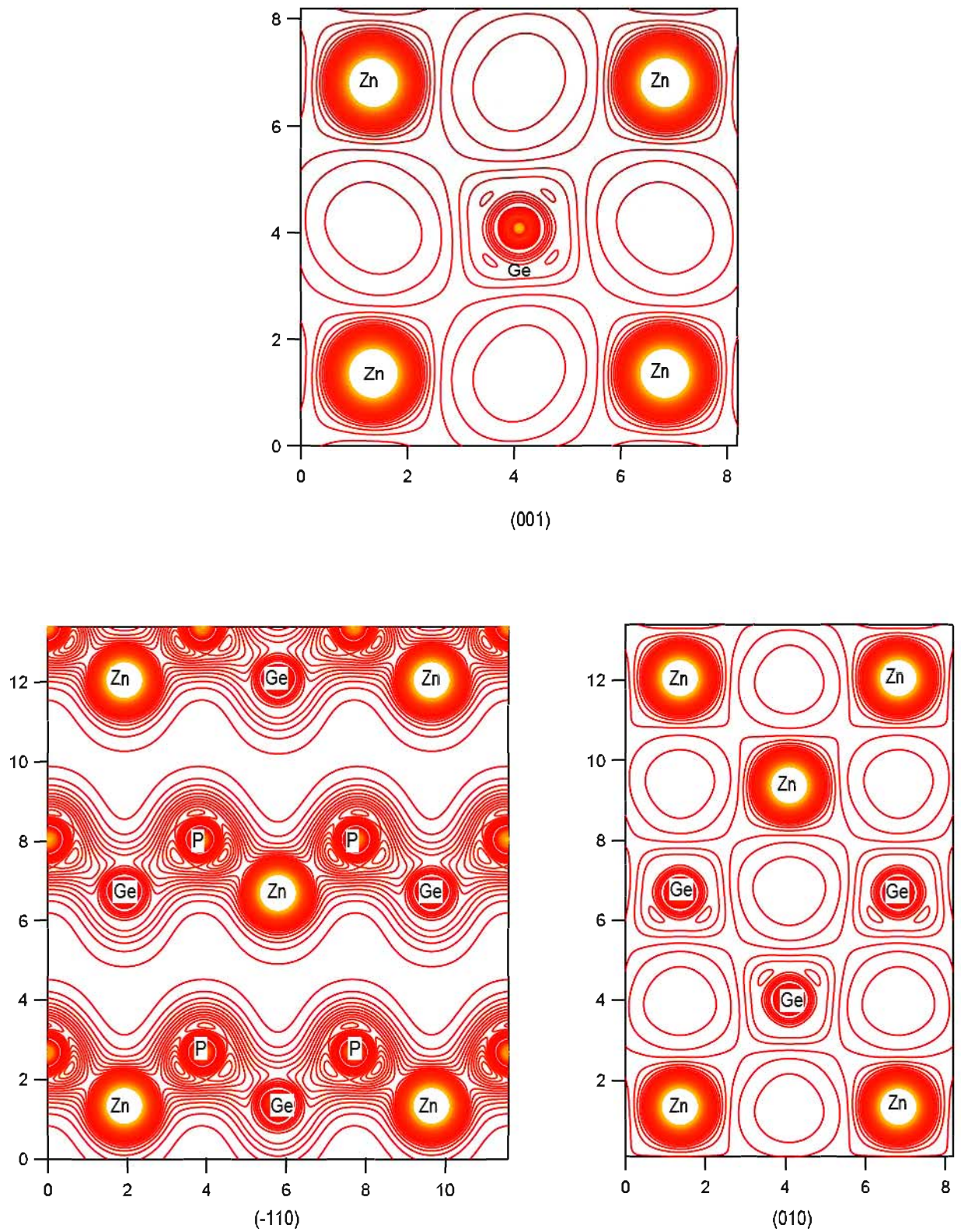


FIGURE 3.23 – Cartes des densités de charge dans les plans (001), $(\bar{1}10)$ et (010) de ZnGeP_2 .

la densité de charge autour du P est délocalisée vers l'atome de Ge. Cette directionnalité indique le caractère covalent de cette liaison. Par ailleurs, la directionnalité est plus faible dans le cas de la liaison Zn-P, cette liaison a donc une ionicité plus importante que la liaison Ge-P.

- plan (010) : comme attendu, aucune liaison n'est visible dans ce plan. Comme dans le cas du plan (001), la densité de charge autour des atomes de zinc et de germanium n'est pas parfaitement sphérique ce qui indique que ces atomes sont impliqués dans des liaisons à caractère covalent.

Ces observations concordent avec les résultats rapportés par Jaffe et al. [213]. En particulier, ceux-ci ont précisé que la liaison Zn-P était plus ionique que la liaison Ge-P. Par ailleurs, ils ont indiqué que lorsqu'un atome large et lourd était impliqué, tel que le Sn dans le cas de ZnSnP_2 , l'ionicité de ceux deux liaisons tendait à s'égaliser en formant un arrangement de charges de type métallique.

3.3.3.3 Etude des vibrations de phonons dans ZGP

Nous avons vu que ZGP était un excellent matériau pour les applications laser non-linéaires dans le moyen infrarouge. Cependant, son principal défaut vient de la présence d'une bande d'absorption à $9 \mu\text{m}$ qui limite sa transparence dans le moyen infrarouge. Dans le but de comprendre les phénomènes liés à cette absorption, nous avons étudié les vibrations de phonons de ZGP.

Pour cela, nous avons simulé les modes de vibration de phonons de cette structure en utilisant l'approximation dite "frozen-phonon". Cette méthode permet, en effet, de déterminer la dispersion des phonons au sein de la première zone de Brillouin suivant la méthode suivante :

1. on déplace un atome puis on calcule les forces résultantes sur tous les autres atomes en utilisant le théorème de Hellman-Feynman ;
2. on construit une matrice dynamique à partir des constantes de force ;
3. on résout le système linéaire pour obtenir les fréquences propres de vibration des phonons.

Le principal désavantage de cette méthode est qu'elle nécessite de grandes supermailles pour calculer précisément la matrice de constantes de force. En effet, les conditions aux limites périodiques utilisées dans les calculs DFT causent des problèmes dans le cas de la méthode "frozen phonons" car le déplacement d'un atome dans une petite cellule unitaire crée des forces sur tous les atomes de la même cellule unitaire mais aussi sur les images périodiques de ces atomes. Ainsi, l'utilisation de supermailles permet de s'assurer que les constantes de force entre atomes éloignés soient aussi faibles que possible.

La théorie des phonons suppose que le cristal est dans un état d'équilibre où l'énergie est minimisée et où il n'y a ni contrainte sur la cellule unitaire, ni force sur les atomes.

La première étape d'implémentation de cette théorie en DFT consiste donc à relaxer le cristal de façon à l'amener dans sa géométrie d'équilibre. Contrairement aux relaxations effectuées précédemment pour le calcul des structures de bandes, elles ont été effectuées en minimisant les constantes de force et non l'énergie.

Après relaxations, nous avons calculé les DOS de phonons de ZGP, présentées sur la Figure 3.24. La DOS est composée de bandes acoustiques à basse fréquence, entre 1 et 7 THz, d'un gap entre 7 et 9 THz puis de bandes optiques entre 9 et 11,5 THz. Entre 2 et 4 THz, on note la présence d'une densité importante de vibrations liée majoritairement aux vibrations des atomes de zinc. Un second pic est ensuite présent à 6 THz principalement

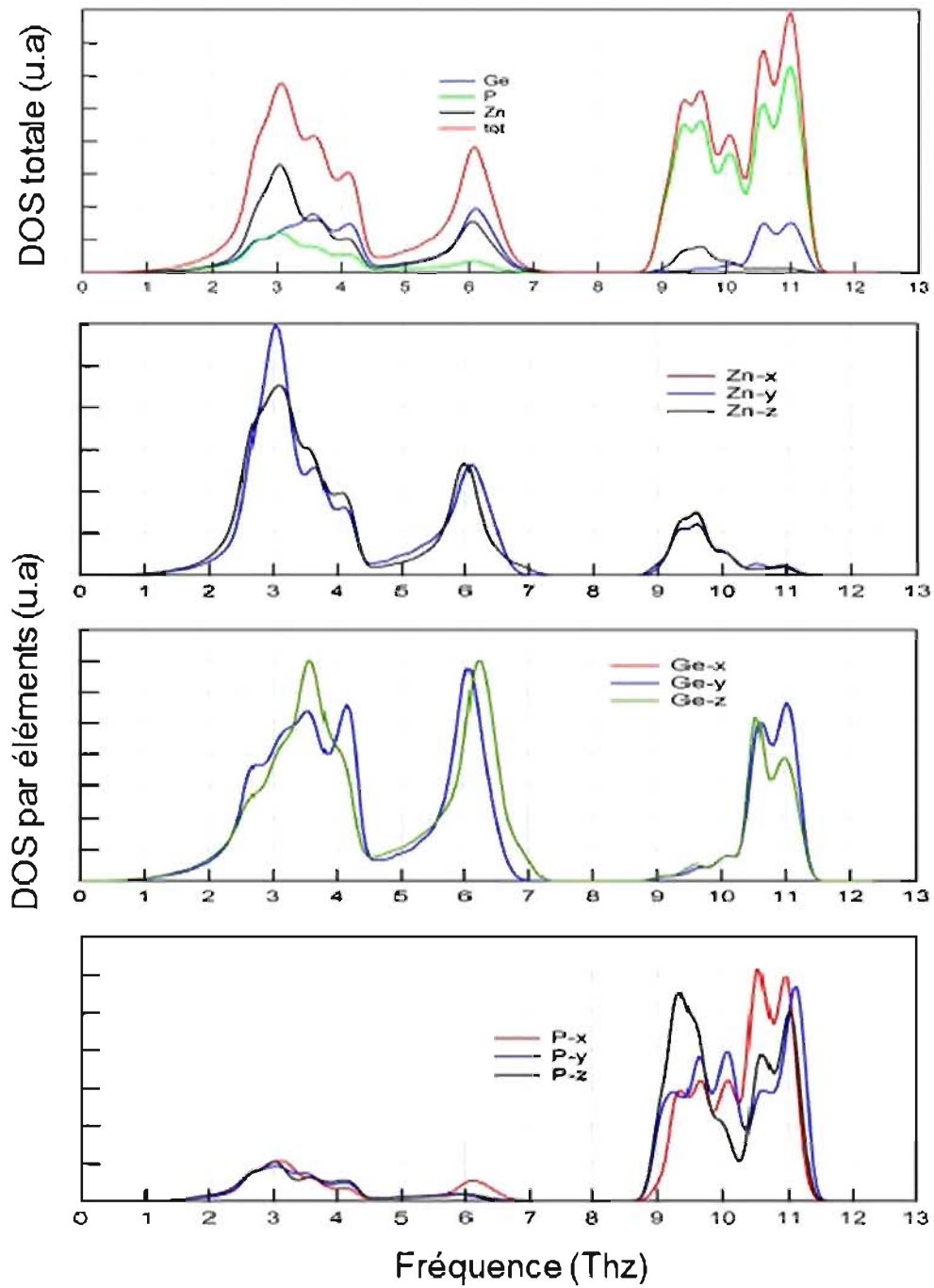


FIGURE 3.24 – DOS de phonons de ZGP présentées par atomes.

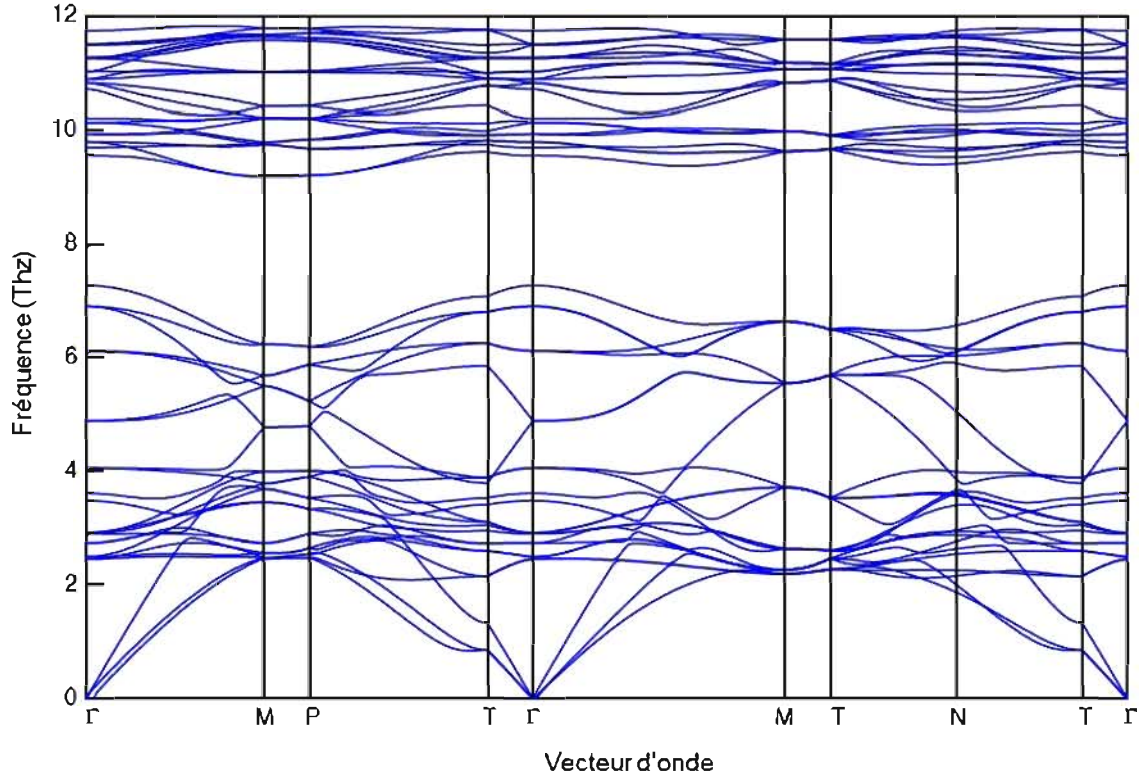


FIGURE 3.25 – Dispersion de phonons au sein de la première zone de Brillouin de ZnGeP_2 .

dû aux vibrations des atomes de zinc et germanium. En revanche, entre 9 et 11,5 THz, les vibrations optiques sont principalement dues aux vibrations des atomes de phosphore.

Ceci s'explique par la masse des atomes. En effet, on peut représenter la fréquence de vibration d'une liaison ω par un oscillateur harmonique :

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (3.26)$$

avec

- k la force de la liaison ;
- μ la masse réduite des atomes de la liaison.

Les atomes de zinc et de germanium sont les atomes les plus lourds, ils ont donc un ω plus faible et vibrent à plus faible énergie que le phosphore.

Nous avons ensuite simulé la structure de bandes de phonons de ZGP, représentés sur la Figure 3.25.

Sur cette figure, on remarque que toutes les bandes de vibrations acoustiques ou optiques sont situées en dessous de 12 THz, c'est à dire au dessus de $25 \mu\text{m}$. Une corrélation directe ne peut donc être effectuée entre l'absorption observée à $9 \mu\text{m}$ et un phonon en particulier. D'autres simulations mettant en jeu des interactions multi-phonons ont été envisagées afin d'étudier ce phénomène. Cependant, elles n'ont pas été traitées dans le cadre de cette thèse par manque de temps.

3.3.3.4 Influence du dopage à l'étain

L'objectif a été de déterminer l'influence de la substitution du Ge par Sn sur la stabilité de la structure de ZGP. Nous avons cherché à déterminer l'énergie de défaut induite par la substitution du germanium par l'étain, afin de déterminer si cette substitution était favorable. Pour cela, nous avons procédé en différentes étapes :

1. calcul de l'énergie de la structure de ZGP sans défaut ;
2. calcul de l'énergie de la structure de ZGP:Sn ;
3. calcul de l'énergie de Ge et de Sn dans leur état thermodynamique le plus stable ;
4. détermination de l'énergie de défauts par soustraction :

$$E_{\text{défautsSn}} = E_{ZGP:Sn} - E_{ZGP} + E_{Ge} - E_{Sn}. \quad (3.27)$$

Ainsi, nous avons tout d'abord créé une supermaille ou "supercell" de ZGP (taille $2 \times 2 \times 1$: 16 atomes de Zn, 16 atomes de Ge et 32 atomes de P) dans laquelle nous avons introduit un défaut en substituant un atome de Ge par un atome de Sn (1/16 soit un dopage à environ 6%). L'utilisation de supermailles est nécessaire pour pouvoir « noyer » le défaut ajouté dans la structure de ZGP. Après relaxations (volume, rapport c/a), nous avons obtenu l'énergie de la supermaille de ZGP:Sn. Par ailleurs, nous avons aussi relaxé une supermaille de ZGP sans défauts afin d'obtenir l'énergie associée à cette supermaille. Nous avons calculé la DOS électronique (Figure 3.26) et la DOS de phonons (Figure 3.27) de ces deux supermailles, ZGP et ZGP:Sn, afin de les comparer.

On remarque que la substitution du germanium par l'étain, pour une concentration de 6% atomique, n'a pas une influence significative sur la DOS électronique (Figure 3.27). Cette substitution n'a pas d'influence sur le gap et les états électroniques des bandes de valence et de conduction sont très faiblement perturbés par cette modification.

En revanche, la substitution du germanium par l'étain a une influence non négligeable sur la DOS de phonons (Figure 3.27). En effet, on observe une diminution de l'intensité des vibrations ainsi qu'un déplacement des vibrations vers les basses fréquences. Ceci concorde avec ce que l'on pouvait attendre dans le cas de la substitution d'un atome léger par un atome lourd de la même colonne qui a pour effet de diminuer ω .

Ensuite, nous avons calculé l'énergie des éléments séparés Ge et Sn.

Les résultats de ces calculs d'énergie sont rassemblés dans le tableau 3.2 :

TABLE 3.2 – Énergie totale (en eV) des supermailles ZGP et ZGP:Sn ainsi que des éléments Ge et Sn.

	ZGP	ZGP:Sn	Sn	Ge
E (eV)	-556,579673	-552,280963	-3,834993	-4,492502

Par soustraction, nous avons obtenu l'énergie de défaut liée à la substitution du germanium par l'étain. Cette énergie est de 3,6 eV, ce qui représente, d'après la littérature, une énergie de défaut très élevée (moyenne ~ 1 eV). D'après ce résultat, nous pouvons dire que la substitution du Ge par le Sn n'est pas favorisée. Ceci peut s'expliquer par la forte différence de rayon ionique entre ces deux composés (Ge^{4+} : 0,54 Å ; Sn^{4+} : 0,83 Å). Par ailleurs, il faut souligner que la valeur d'énergie de défauts obtenue dépend des relaxations élastiques, elle peut donc varier en fonction de la taille de la supermaille. Il

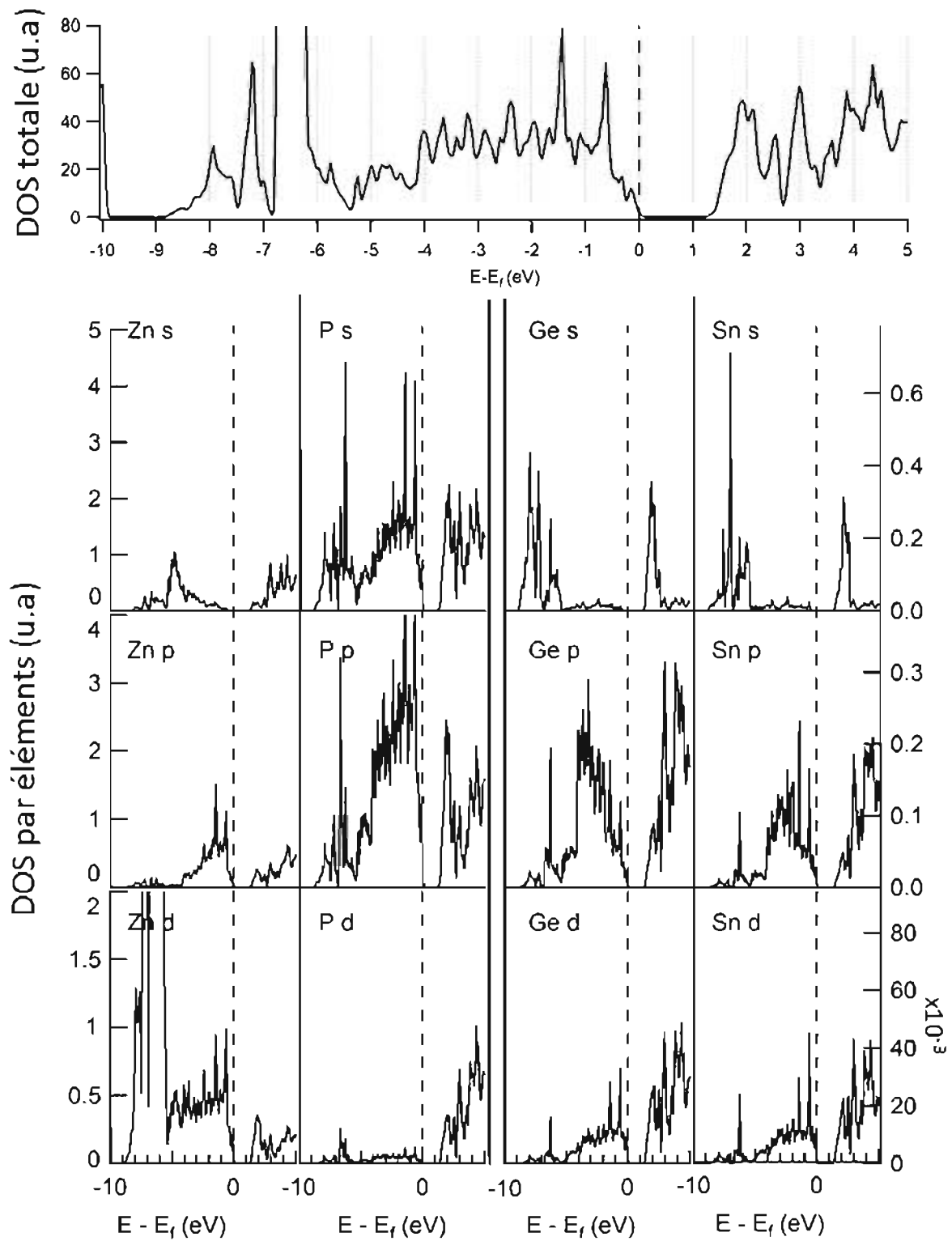


FIGURE 3.26 – Densités d'état par éléments et somme de densités d'état pour ZGP:6%Sn.

serait donc intéressant d'étudier l'évolution de cette valeur en fonction de la taille de la supermaille. D'autre part, nous avons calculé l'influence de la substitution du Ge par Sn pour une concentration de 6% atomique. Il serait donc intéressant d'étudier l'évolution des propriétés de ZGP, notamment de la stabilité de la structure, pour des concentrations plus importantes en étain.

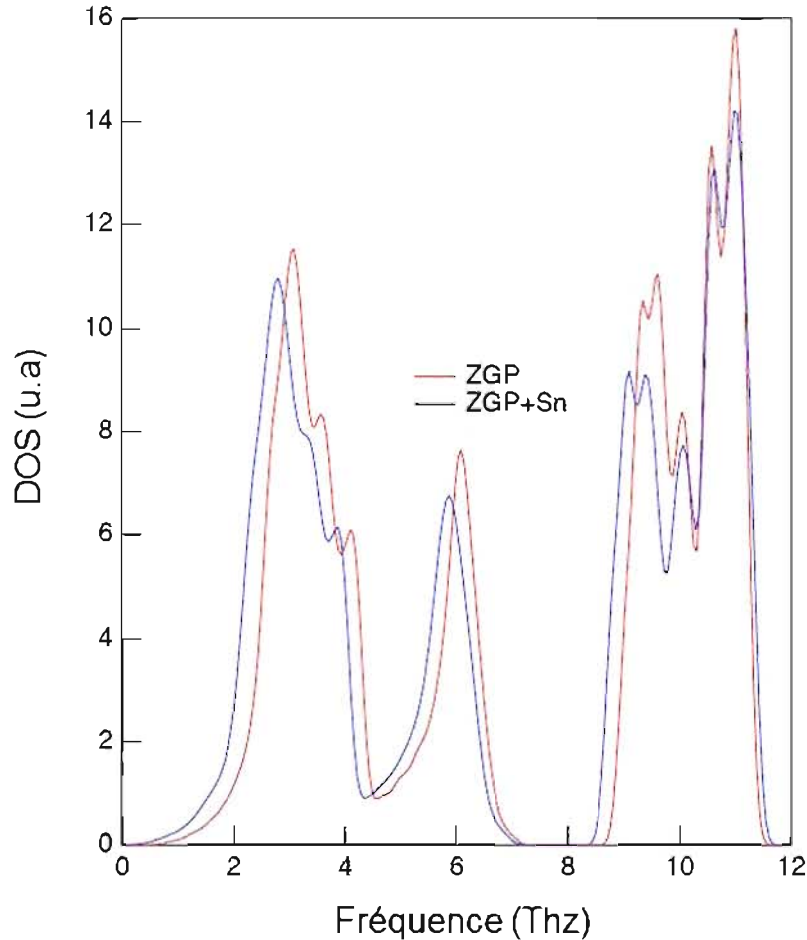


FIGURE 3.27 – Comparaison des DOS de phonons pour les structures ZGP:6%Sn et ZGP

3.3.4 Conclusion

Dans cette étude, nous avons tout d'abord étudié les vibrations de phonons de ZGP dans le but de comprendre les phénomènes liés à l'absorption autour de $9 \mu\text{m}$ qui limite les performances de ce matériau. Les résultats indiquent que cette absorption serait liée à des interactions de type multiphonons. Une étude complémentaire reste cependant à mener pour déterminer quels sont précisément les phonons impliqués dans cette interaction.

Ensuite, nous avons effectué des simulations dans le but d'étudier l'influence de la substitution du Ge par Sn sur la stabilité de la structure de ZGP. Nous avons ainsi déterminé l'énergie de défaut induite par la substitution du germanium par l'étain. Cette énergie de défaut est élevée, environ $3,6 \text{ eV}$, ce qui indique que la substitution du germanium par l'étain n'est pas favorable et qu'expérimentalement il sera difficile d'effectuer le dopage.

En revanche, la substitution du germanium par l'étain semble avoir une influence non négligeable sur les vibrations de phonons (DOS). On a en effet observé une diminution des vibrations de phonons pour un dopage ZGP:Sn de 6% avec un déplacement des fréquences de vibration vers les basses fréquences et donc les grandes longueurs d'onde. Nous avons ainsi préparé des échantillons de ZGP:Sn afin d'étudier l'influence de cette substitution ionique sur les propriétés optiques du matériau.

3.4 Amélioration des propriétés de $ZnGeP_2$: Approche expérimentale

Dans cette partie, nous avons cherché à étudier l'influence de la substitution ionique du germanium par l'étain sur les propriétés optiques de $ZnGeP_2$. En effet, nous avons vu précédemment qu'il était possible, pour certains composés, de déplacer la bande de transfert de charge et les bandes d'absorption de phonon en effectuant ce type de substitutions [225]. Nous avons ainsi cherché à augmenter la gamme de transparence de $ZnGeP_2$ dans le moyen infrarouge.

Notre démarche a constitué à préparer et caractériser des cristaux de $ZnGeP_2$ avec différents pourcentages d'étain. Pour cela, nous avons utilisé des méthodes de synthèses et croissances similaires à celles décrites dans la partie 2.1.

3.4.1 Synthèse Chimique

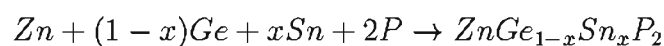
3.4.1.1 Principe et Méthode

La synthèse a été réalisée à partir des différents éléments : zinc, germanium, étain et phosphore. Les réactifs utilisés étaient de très haute pureté (5N, 6N ou 7N5 selon les disponibilités/coûts) (Tableau 3.3) et ont été manipulés sous atmosphère inerte, en boîte à gant, du fait de leur sensibilité à l'oxydation. En effet, le phosphore par exemple, s'enflamme spontanément au contact de l'air. Les différents éléments ont été introduits dans un creuset en nitrure de bore pyrolitique (p-BN) qui a été placé dans une ampoule en quartz de très haute pureté (qualité semi-conducteurs). L'ampoule a ensuite été mise sous vide secondaire (10^{-4} mbar) pendant 1 h puis scellée à l'aide d'un chalumeau (H_2/O_2). Après cette étape, le volume interne du réacteur était d'environ 200 ml. Après refroidissement, l'ampoule a été placée dans le four de synthèse.

TABLE 3.3 – Tableau indiquant la provenance, la pureté et le coût des réactifs utilisés pour la synthèse d' $AgGaGeS_4$.

Composés	Fournisseur	Pureté	Coût (euro/g)
Zn	NEYCO	5N	1,4
Sn	ESPI Metals	5N	1,2
Ge	ESPI Metals	5N	6,0
P	NEYCO	5N	5,1

La réaction de synthèse consiste à faire réagir les différents éléments à haute température selon la réaction :



D'après la littérature, ZnGeP_2 a une température de fusion de 1027°C [183]. La synthèse a été réalisée à environ 100°C au dessus de cette température afin d'assurer la fusion des différents constituants, de promouvoir leur mélange et de favoriser une cinétique rapide de réaction.

De même que pour AgGaGeS_4 (partie 2.1.2), ZnGeP_2 est constitué d'éléments volatils, notamment le phosphore, ce qui peut entraîner des risques d'explosions durant la synthèse. En effet, ce composé se vaporise à partir de 280°C et sa pression de vapeur est supérieure à 100 bars à la température de fusion du matériau (Figure 3.28).

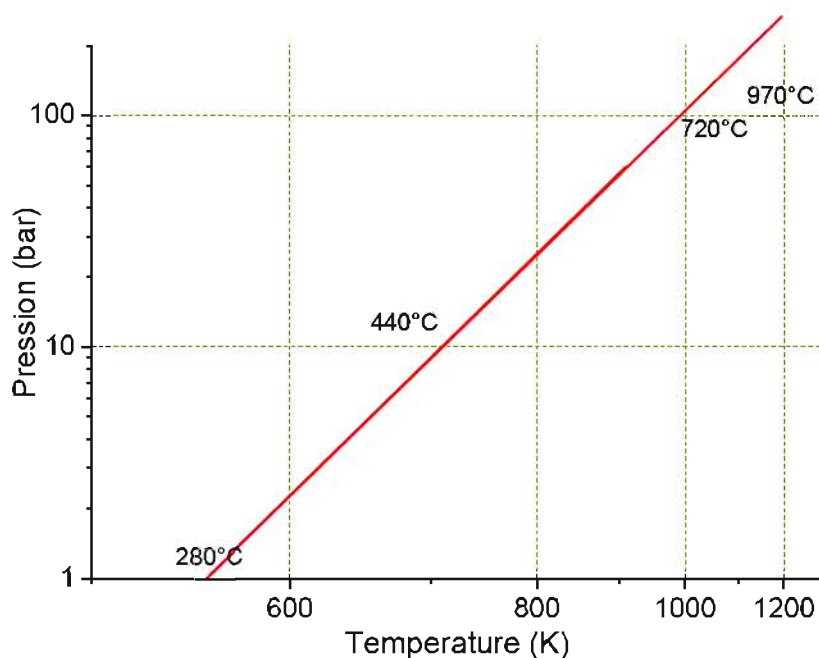


FIGURE 3.28 – Variation de la pression de vapeur du phosphore en fonction de la température [181].

Pour limiter les risques d'explosion, la méthode de synthèse en four double zone, décrite dans la partie 2.1.2, a été utilisée. Le profil de température utilisé lors de cette synthèse est visible sur la Figure 3.29. Par ailleurs, le zinc est aussi un composé volatil qui a une pression de vapeur saturante d'environ 2 bars à 1000°C . La phase vapeur est donc composée d'un mélange de phosphore et de zinc qui peuvent réagir ensemble pour former les phases Zn_3P_2 et ZnP_2 selon les réactions [6] :



et



Ces deux phases parasites sont néfastes à l'obtention de la phase ZnGeP_2 et peuvent conduire à des défauts de zinc et de phosphore dans le lingot final, d'un excès de germanium ainsi qu'à la formation de précipités de Zn_3P_2 et ZnP_2 . Par ailleurs, deux courants moyens contraires sont présents dans le réacteur au cours de la réaction (Figure 3.30). Le phosphore présent dans la phase vapeur est consommé par réaction avec le zinc et le

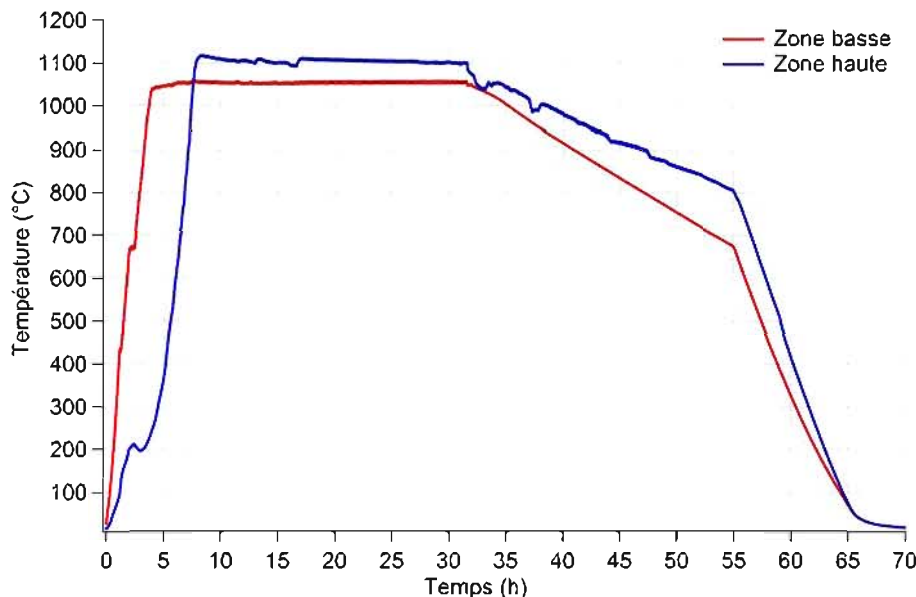


FIGURE 3.29 – Température mesurée dans les zones hautes et basses du four de synthèse au cours du procédé.

germanium et se "dirige" ainsi vers le mélange liquide. En revanche, le zinc liquide qui se vaporise va avoir tendance à diffuser dans la phase vapeur. L'enjeu est donc de trouver les paramètres adéquats pour limiter la production des phases parasites et favoriser la formation de la phase ZnGeP_2 .

Dans cet objectif, nous avons utilisé la méthode suivante. Dans la première étape du procédé, la température de la zone basse a été augmentée à $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, jusqu'à environ 1050°C . La température de la zone haute n'a pas été augmentée si ce n'est par la diffusion thermique provenant de la zone basse. Cette vitesse permet une condensation progressive des vapeurs de phosphore et des composés volatils (Zn_xP_y , Zn) dans la partie supérieure de l'ampoule, plus froide, ce qui limite la montée en pression. La température maximale a été fixée à 1050°C , c'est-à-dire environ 20°C au dessus du point de fusion de ZnGeP_2 . Ceci a permis d'assurer une fusion des différents constituants et de promouvoir l'homogénéisation du mélange.

Dans la seconde étape, la température de la zone haute a été augmentée à $4^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, jusqu'à environ 1100°C afin de faire réagir progressivement les composés volatils condensés sur les parois de l'ampoule (P , Zn_xP_y , Zn) avec le mélange réactionnel tout en limitant les risques d'explosion. Le mélange a ensuite été maintenu 24 h dans ces conditions afin d'assurer une réaction efficace entre les différents éléments puis refroidi en deux temps. Dans un premier temps, la température a été diminuée de 300°C à $0,2^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ afin de favoriser la réaction des phases vapeurs avec le mélange liquide. Pour finir, le four a été refroidi à $1^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ jusqu'à température ambiante. Les polycristaux ont ensuite été récupérés en brisant le réacteur.

3.4.1.2 Résultats

Différentes synthèses ont été réalisées pour la préparation de polycristaux de formule brute $\text{ZnGe}_{1-x}\text{Sn}_x\text{P}_2$ avec $x = 0$; 0,02 et 0,1. Les lingots récupérés étaient de couleur grise avec la présence d'un composé métallique à leur surface (Figure 3.31). Une perte de masse

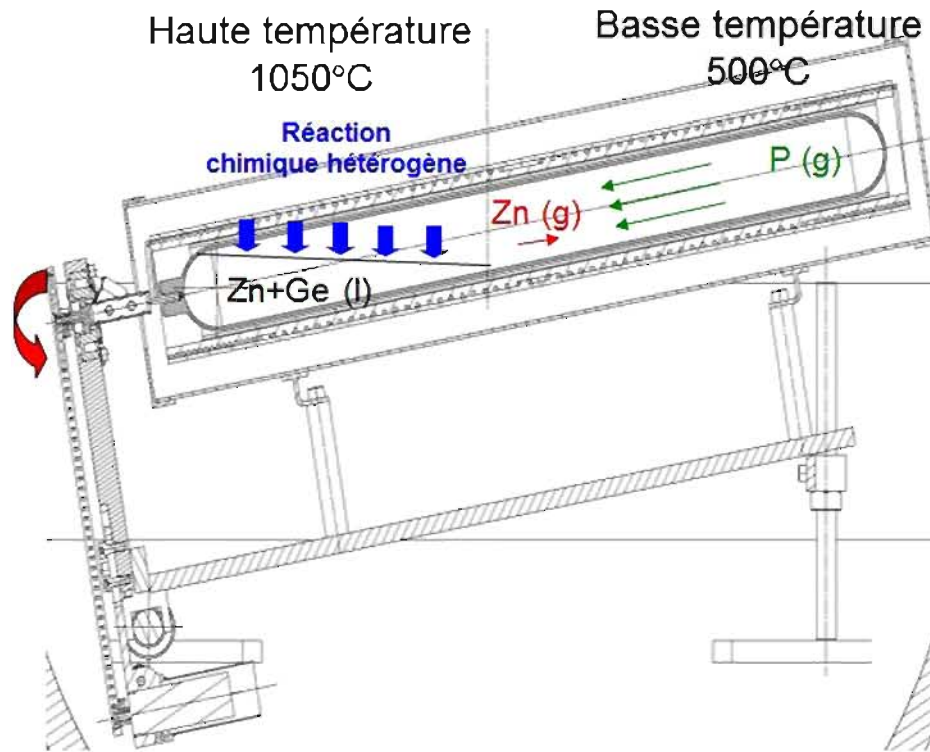


FIGURE 3.30 – Convection dans le réacteur au cours de la première étape de synthèse chimique de ZnGeP_2 .

correspondant à environ 0,5-1 % de la quantité initiale de réactifs introduits a été observée au cours des différentes expériences.

Les différents échantillons ont tout d'abord été caractérisés par diffraction des rayons X afin d'identifier les phases en présence. Les diagrammes obtenus pour les échantillons ZGP:10%Sn et ZGP:2%Sn étaient similaires, les diagramme correspondant à ZGP:2%Sn et à ZGP sont présentés sur la Figure 3.32. Tout d'abord, on constate que la phase ZGP a été identifiée majoritairement. Néanmoins, dans l'échantillon ZnGeP_2 synthétisé sans étain, la présence de pics correspondant aux phases Ge et Zn_3P_2 a été observée (Figure 3.32(b)). Dans le cas des composés synthétisés avec étain, les phases Ge, Zn_3P_2 ainsi que la phase Sn_4P_2 ont été observées (Figure 3.32(b)).

Les mêmes échantillons ont été caractérisés par ATD. Les résultats obtenus pour les échantillons ZGP:10%Sn et ZGP:2%Sn étaient similaires, comme pour la DRX. Les résultats correspondant à ZGP:10%Sn et à ZGP sont présentés sur la Figure 3.33. Les points de fusion des différents échantillons sont similaires et d'environ 1028°C . Pour des concentrations en étain allant jusqu'à 10 mol%, l'ajout d'étain n'a donc pas d'influence significative sur le point de fusion de ZGP.

3.4.2 Croissance cristalline

Il a été montré dans la littérature qu'il était difficile d'éviter totalement la présence des phases parasites lors de l'étape de synthèse chimique, notamment celles de Zn_3P_2 et du germanium [6, 184]. Ainsi, les polycristaux précédemment synthétisés ont été utilisés tels quels pour la préparation de monocristaux. La technique Bridgman-Stockbarger a



FIGURE 3.31 – Photographie d'un lingot polycristallin de $ZnGeP_2:Sn$ obtenu après synthèse chimique.

été employée pour la croissance des cristaux de $ZnGe_{1-x}Sn_xP_2$. La méthode utilisée a été similaire à celle décrite dans la partie 2.2.1.1 pour la cristallogénèse d' $AgGaGeS_4$.

Les polycristaux ont été introduits dans un creuset en nitrure de bore lui même inséré dans une ampoule en quartz qui a été mise sous vide puis scellée. Les zones supérieures et inférieures du four ont été respectivement portées à 1100 et 980°C, induisant un gradient thermique de 12°C.cm⁻¹ au point de cristallisation. Les différentes croissances ont été réalisées à partir d'un germe monocristallin taillé dans un monocristal de $ZnGeP_2$. Au démarrage, l'ampoule a été placée de façon à faire fondre partiellement le germe et ainsi démarrer la croissance à partir de celui-ci. La vitesse de rotation de la canne était de 5 tour.min⁻¹. Le processus de croissance a débuté après 5 h d'homogénéisation : le creuset a été déplacé dans ce gradient à la vitesse de 0,4 mm.h⁻¹. Après solidification complète du mélange (environ 14 jours), la température de chaque zone a tout d'abord été diminuée de 150°C à 10°C.min⁻¹ puis à 30°C.h⁻¹ jusqu'à température ambiante. Au final, les différents lingots ont été récupérés en brisant l'ampoule (Figure 3.34).

3.4.2.1 Résultats

A l'issue de la cristallogénèse, les lingots récupérés présentaient quelques fractures et étaient de couleur grise avec la présence d'aggrégats de couleur métallique en tête du lingot. Les lingots étaient polycristallins, composés de plusieurs grains monocristallins de grande taille. Une perte de masse correspondant à environ 0,5-1 % de la masse initiale de réactifs introduits a été observée au cours des différentes expériences.

Une petite partie de chaque cristal, prélevée dans le centre des lingots, a été broyée puis analysée par DRX. Les diagrammes de diffraction obtenus étaient similaires pour ZGP:2%Sn et ZGP:10%Sn. Les diagrammes obtenus lors des analyses des cristaux de ZGP:10%Sn et ZGP sont présentés la Figure 3.35. Toutes les raies indexées correspondent à la phase $ZnGeP_2$. Par rapport aux diagrammes des échantillons obtenus après synthèse chimique, on note la disparition des raies correspondant aux phases parasites (Ge , Zn_3P_2 et Sn_4P_2). Les phases parasites de densité supérieure à celle de ZGP ($d_{ZGP} = 4,16 \text{ g.cm}^{-3}$) : Ge , Sn , Zn_3P_2 et Sn_4P_3 ($d_{Ge} = 5,6 \text{ g.cm}^{-3}$; $d_{Zn_3P_2} = 4,57 \text{ g.cm}^{-3}$; $d_{Sn} = 5,77 \text{ g.cm}^{-3}$; $d_{Sn_4P_3} = 5,18 \text{ g.cm}^{-3}$) ont pu couler au fond du creuset et/ou être ségrégué en tête de lingot au cours du procédé. Ceci permet d'expliquer la présence de la phase pure $ZnGeP_2$ dans la partie centrale du lingot.

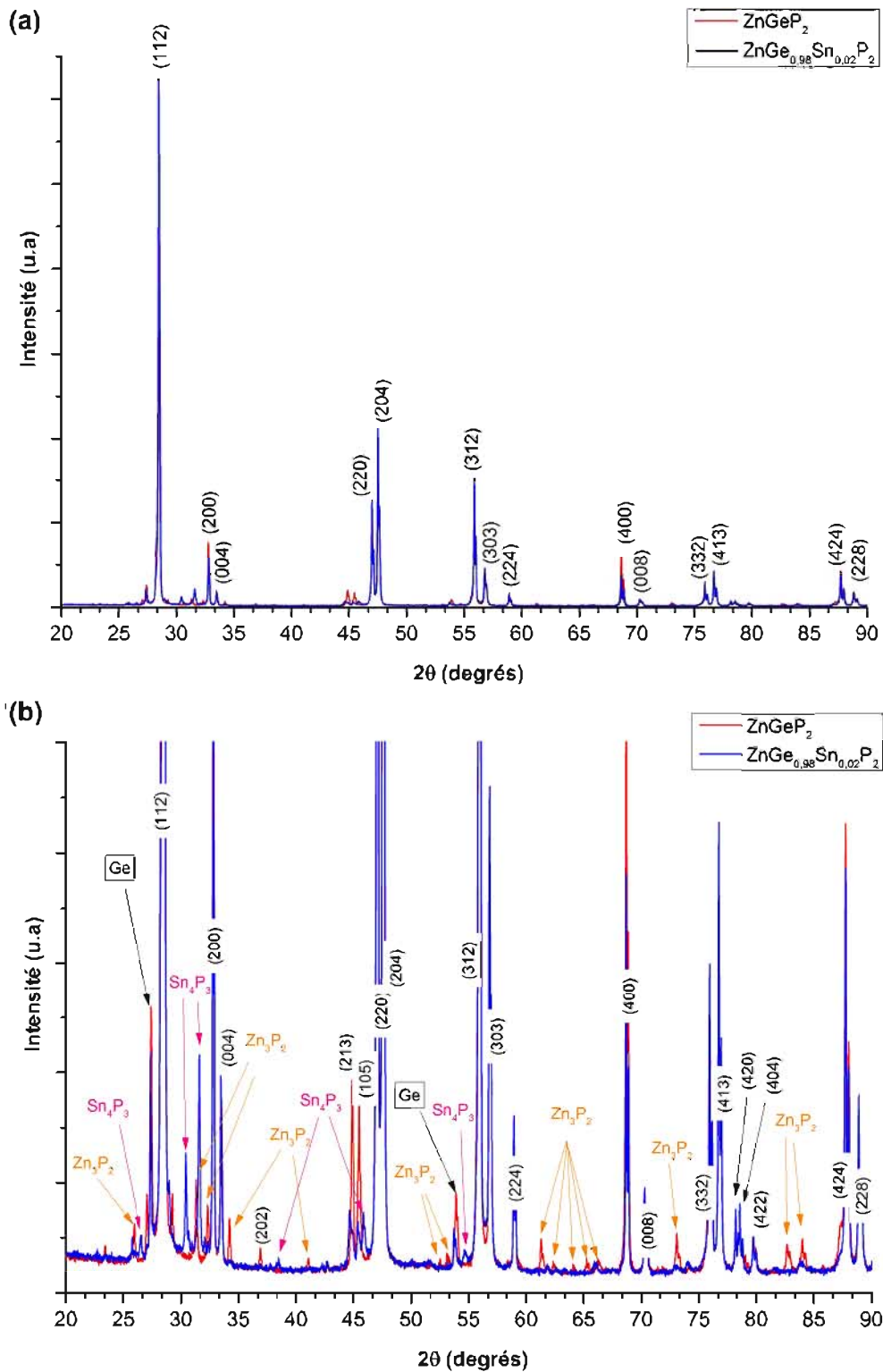


FIGURE 3.32 – (a) Diagrammes de diffraction des rayons X des échantillons de ZGP et ZGP:2%Sn obtenus après synthèse chimique et zoom (b) de ces diagrammes.

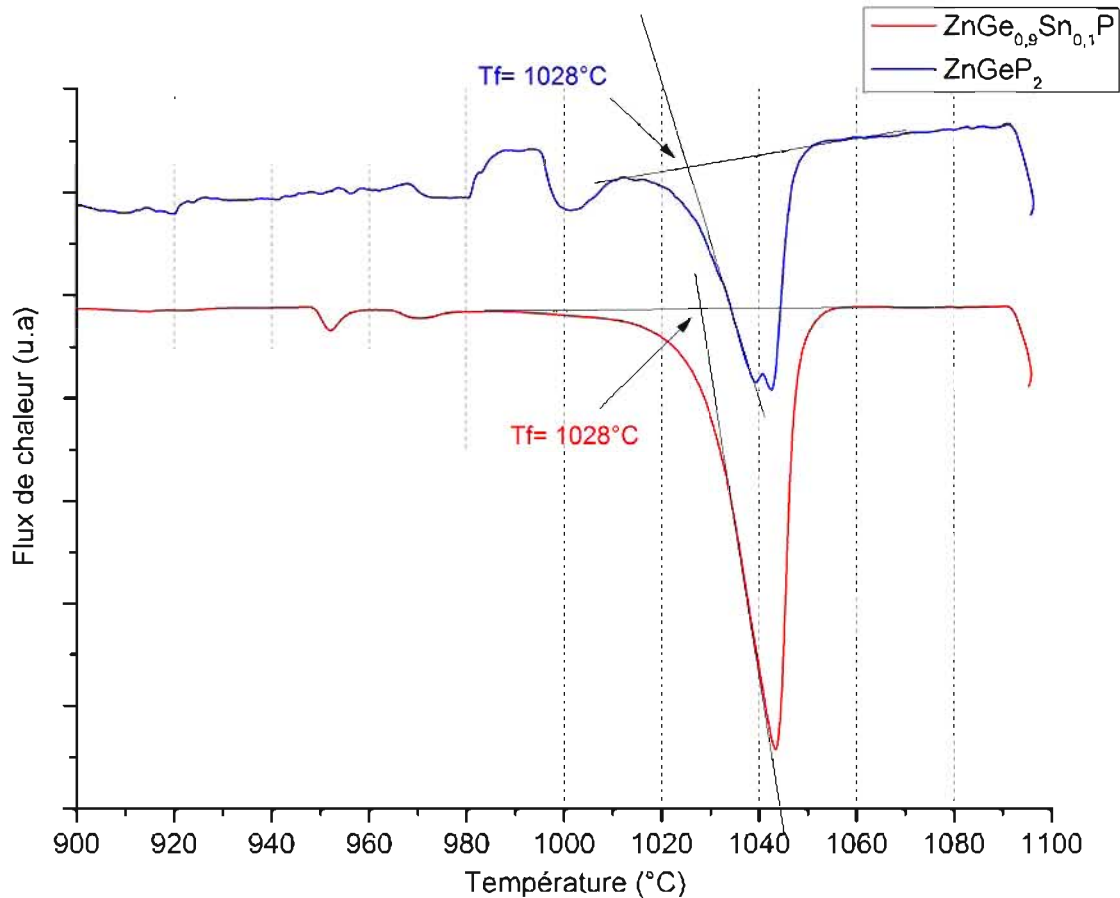


FIGURE 3.33 – Courbes de chauffe ATD d'échantillons de ZnGeP_2 et $\text{ZnGe}_{0,9}\text{Sn}_{0,1}\text{P}_2$.

Dans la partie 3.3.3, nous avons vu que la substitution du germanium par l'étain n'était pas favorable. Ainsi, nous avons cherché à déterminer la proportion d'étain réellement présente au sein des cristaux. Pour cela, des analyses par MEB/EDS ont été effectuées dans le but de déterminer la variation de composition le long du cristal de ZGP. Des échantillons ont été prélevés dans trois zones distinctes du cristal identifiées comme : Haut (H), Milieu (M) et Bas (B). La zone H est la dernière partie du lingot à cristalliser. L'analyse a été réalisée par comparaison avec des témoins (Zn, Ge, P, Sn), sur chaque prélèvement, une série de quatre spectres a été réalisée :

- un premier spectre, statistiquement bien défini (durée d'acquisition 600 s) en vue de confirmer la variation de la teneur en Sn lors de la croissance par une simple comparaison de spectres ;
- 3 spectres (durée d'acquisition 200 s) dans trois zones différentes de manière à vérifier l'homogénéité chimique locale ainsi qu'avoir un résultat quantitatif statistique.

Les résultats de ces analyses sont rassemblés dans le tableau 3.4. Ceux-ci indiquent que la concentration en étain varie dans les différentes parties H, M et B de l'échantillon. La partie H, la dernière à cristalliser lors de l'élaboration du cristal, est la plus riche en étain avec 1,2% massique. Les parties intermédiaires M et basses B du cristal contiennent respectivement 0,4 et 0,6% d'étain soit environ 3 et 2 fois moins d'étain que dans la partie haute. Ceci indique qu'il y a eu ségrégation de l'étain au cours de la cristallisation, résultat prévisible du fait de la faible solubilité de l'étain dans ZGP d'après les calculs d'énergie

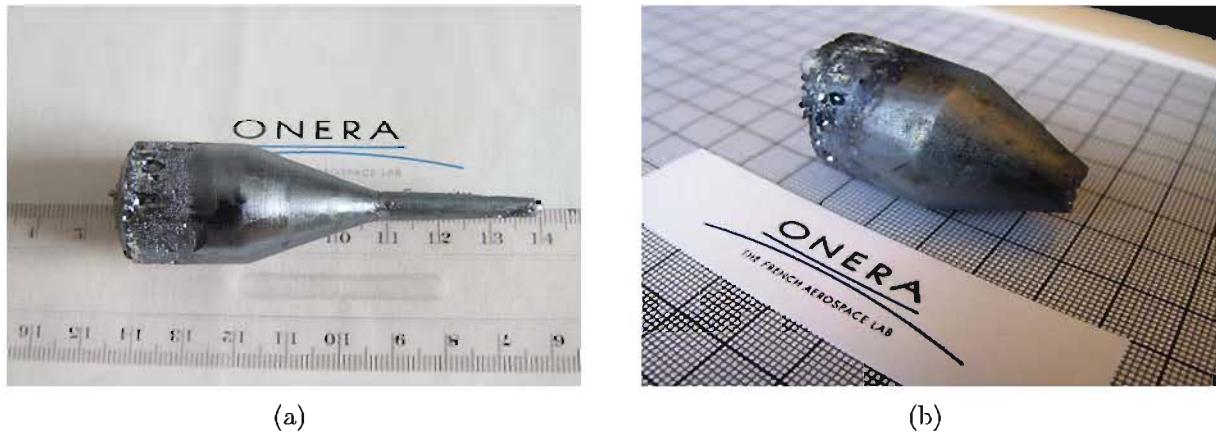


FIGURE 3.34 – Photographies de cristaux de $ZnGeP_2$ (réalisé par J. Petit dans le cadre d'une autre étude) (a) et $ZnGeP_2:Sn$.

de défaut. En revanche, contrairement à ce qui pourrait être attendu, la teneur en étain est supérieure dans la partie inférieure B par rapport à la partie centrale M. L'échantillon B a été prélevé dans la partie conique du cristal, qui a un diamètre plus faible que celui de la partie M. Cet effet de taille peut être responsable des résultats observés.

TABLE 3.4 – Concentrations massiques et théoriques des différents éléments (Zn, Ge, P, Sn) déterminées par analyse MEB/EDS dans les parties Hautes, Moyennes et Basses du cristal de ZGP ; l'écart type affiché est un écart type expérimental sur quatre mesures qui est un indicateur de l'homogénéité chimique locale.

Echantillons		Pourcentage Massique				Pourcentage Atomique			
Éléments		P	Zn	Ge	Sn	P	Zn	Ge	Sn
H	Moyenne	30,0	34,2	36,2	1,24	48,2	26,2	25,1	0,52
	Écart type	0,4	0,1	0,0	0,04	0,2	0,1	0,1	0,03
M	Moyenne	30,0	34,3	36,8	0,43	48,2	26,3	25,4	0,18
	Écart type	0,3	0,1	0,5	0,06	0,2	0,1	0,1	0,02
B	Moyenne	29,7	34,2	37,1	0,65	47,9	26,3	25,5	0,27
	Écart type	0,1	0,1	0,2	0,04	0,2	0,2	0,1	0,02
Valeurs attendues	ZGP:10%Sn	30,3	32,0	31,9	5,8	50	25	22,5	2,5
	ZGP	31,0	32,7	36,3	0	50	25	25	0

Par ailleurs, 10 %mol de Sn ont été introduits au départ ce qui correspond à 5,8 % massique. Ainsi, la quantité d'étain mesurée dans le cristal est de 5 à 14 fois inférieure à la valeur attendue. On peut en déduire qu'une grande partie de l'étain a été ségréguée au cours de la cristallisation ce qui peut expliquer la présence d'agrégats d'aspect métallique en tête de lingot. Pour confirmer cette hypothèse, nous avons analysé par MEB/EDS l'un

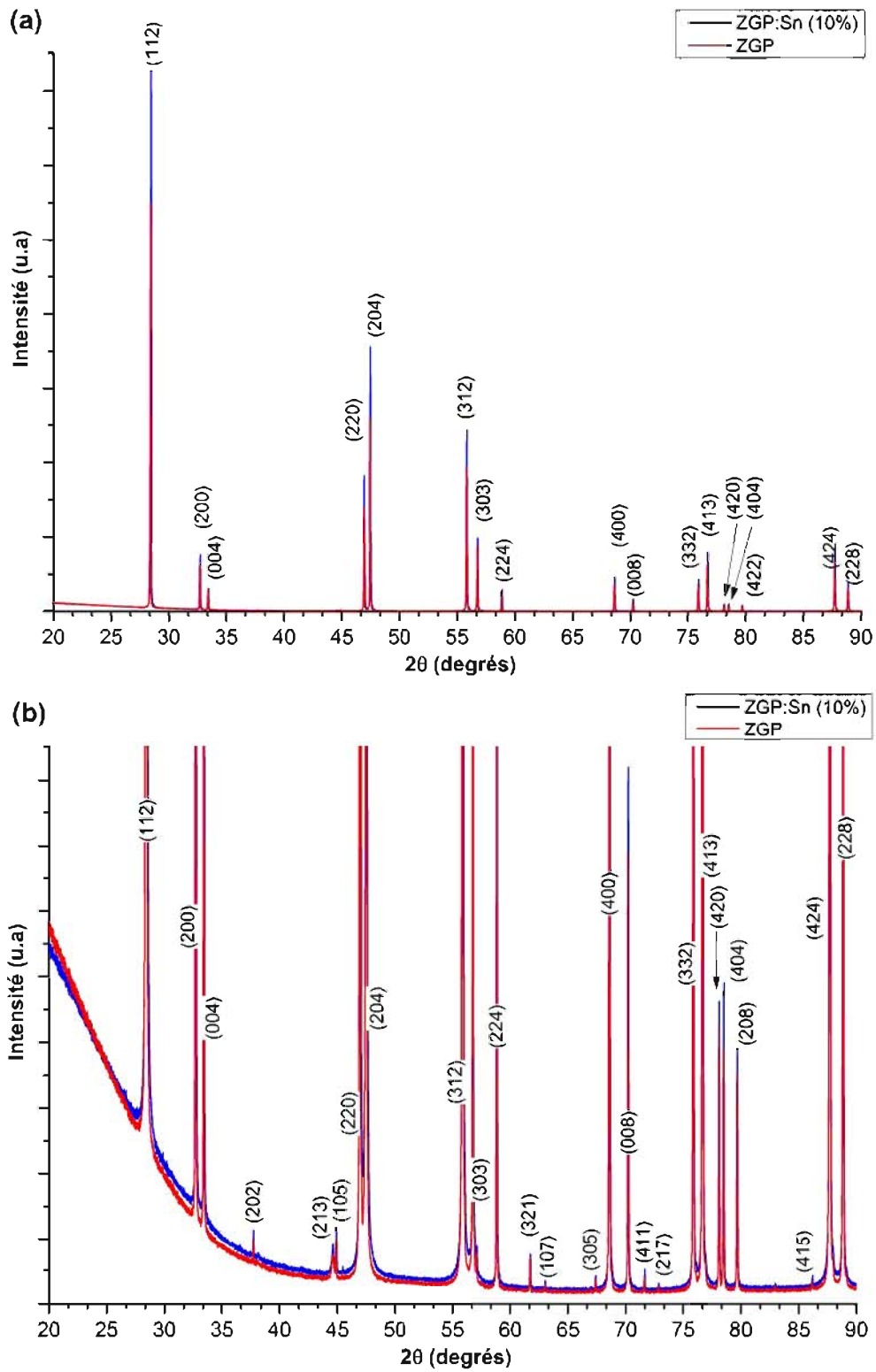


FIGURE 3.35 – (a) Diagrammes de diffraction des rayons X des échantillons de ZGP et ZGP:10%Sn obtenus après croissance cristalline et zoom (b) de ces diagrammes.

de ces agrégats (Figure 3.36). Cette analyse indique que l'agrégat est composé en majorité d'étain, confirmant ainsi notre hypothèse et corroborant les résultats du tableau 3.4.

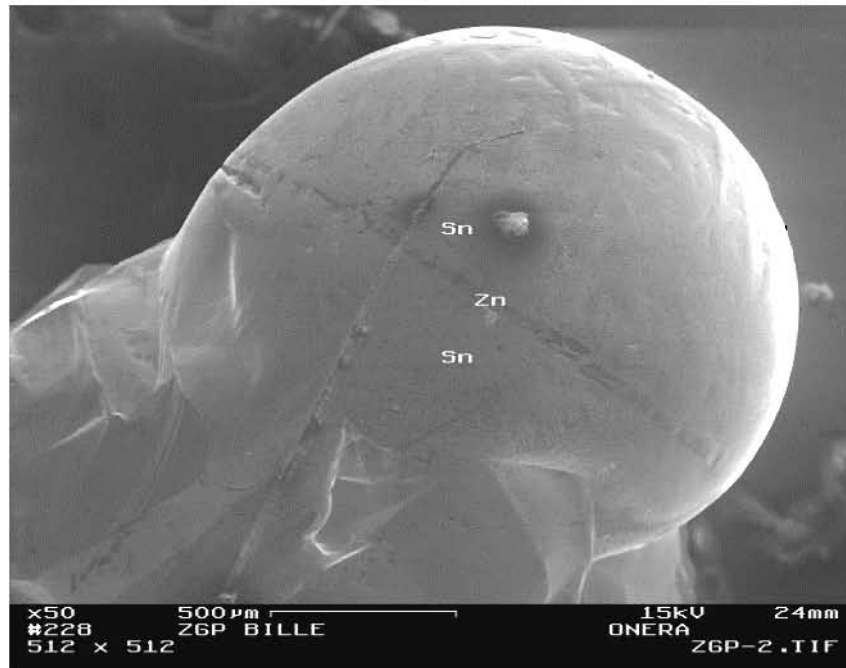


FIGURE 3.36 – Cliché MEB d'un agrégat présent en tête de cristal et identification des phases par EDS.

3.4.2.1.1 Hypothèse concernant l'obtention de lingots polycristallins

D'autre part, nous avons cherché à comprendre pourquoi la croissance cristalline n'a pas démarré à partir du germe monocristallin lors des croissances de ZGP:Sn. Pour cela, nous avons observé la partie inférieure des lingots, située dans la zone où était placé le germe. Les germes que nous avons préalablement placé avait entièrement fondus car la partie du lingot se situant dans l'emplacement du germe était polycristalline. Pour expliquer cela, nous avons formulé l'hypothèse suivante. Au début de la manipulations, les polycristaux broyés sous forme de poudre de ZGP:Sn ont été placés au dessus du germe. Lors du chauffage, l'excès d'étain présent dans les polycristaux, identifié précédemment par DRX, a coulé le long du creuset jusqu'à venir au contact du germe. Il s'est donc formé une couche d'étain entre le germe et les polycristaux de ZGP:Sn. Par la suite, lors de la fusion de ces polycristaux, le mélange liquide de ZGP:Sn n'a pas pu cristalliser à partir du germe du fait de la présence de cette couche d'étain plus dense que ZGP ($d_{Sn} = 5,77 \text{ g.cm}^{-3}$ et $d_{ZGP} = 4,16 \text{ g.cm}^{-3}$) et des autres phases parasites dont Sn_4P_3 ($d_{Sn_4P_3} = 5,18 \text{ g.cm}^{-3}$). Par ailleurs, pour expliquer la fusion des germes, on peut imaginer que l'étain au contact des germes monocristallins de ZGP a réagi avec ceux-ci. La formation d'un eutectique entre le ZGP et l'étain a pu diminuer le point de fusion de ZGP et entraîner la fonte du germe.

Pour confirmer cette hypothèse, nous avons effectué des analyses par ATD dans les différentes parties du lingot (Figure 3.37). L'analyse de la partie basse, prélevée dans l'emplacement du germe, a indiqué un point de fusion de 1012°C , inférieur au point de fusion de ZGP de 1012°C . Ensuite, l'échantillon prélevé dans la partie centrale du cristal

avait un point de fusion de 1028°C . Pour finir, l'échantillon prélevé en tête de cristal avait un point de fusion d'environ 960°C .

Précédemment, nous avons obtenu un point de fusion de 1028°C pour ZGP (et ZGP:10%Sn) qui correspondait au point de fusion rapporté dans la littérature. Ainsi, la partie centrale du lingot a un point de fusion similaire. Cette partie est donc composée de la phase pure ZGP ce qui confirme les résultats obtenus par DRX (Figure 3.35). En revanche, la partie basse a un point de fusion de 1012°C , inférieur à celui de ZGP. Cette partie n'est donc pas composée de ZGP pur et a été "contaminée" au cours de la croissance. Ceci confirme notre hypothèse, il y a bien eu une réaction entre le germe et l'excès d'étain (et/ou phases parasites) qui a entraîné la fusion du germe. De la même façon, la partie prélevée en tête de lingot a un point de fusion de 960°C très nettement inférieure à celui de ZGP ce qui confirme la présence de phases parasites dans cette zone. Ce résultat corrobore notre hypothèse concernant la ségrégation de l'étain en tête de lingot lors du processus de croissance.

En conclusion, l'excès d'étain dans les polycristaux est donc un inconvénient majeur pour l'élaboration de cristaux de ZGP:Sn à partir d'un germe en configuration Bridgman vertical. Néanmoins, il serait possible de limiter cet inconvénient en passant en configuration horizontale. En effet, dans cette configuration, l'étain coulerait au fond du creuset et ne générerait pas l'interface de cristallisation entre le germe et le mélange liquide. Ceci n'a pas pu être testé dans le cadre de cette thèse par manque de temps.

3.4.2.1.2 Caractérisations optiques

Différents échantillons ont été caractérisés optiquement afin de déterminer l'influence de l'ajout d'étain sur la transmission infrarouge de ZnGeP_2 . La transmission optique des échantillons a été mesurée en utilisant un spectromètre Nicolet 5700 FT-IR pour le domaine du moyen infrarouge ($1,6$ à $14 \mu\text{m}$) et un spectromètre Cary 6000i (Varian) pour les domaines de l'UV-visible et du proche infrarouge ($0,35$ - $1,7 \mu\text{m}$).

La Figure 3.38 présente la variation du coefficient d'absorption en fonction de la longueur d'onde pour des échantillons de ZnGeP_2 (épaisseur : $4,2 \text{ mm}$) et de ZGP:10%Sn (épaisseur : $2,7 \text{ mm}$). La transmission des échantillons de ZGP:2%Sn est similaire à celle de ZGP et n'est pas reportée sur cette figure.

On observe que le coefficient d'absorption des échantillons de ZnGeP_2 et ZnGeP_2 :10%Sn bruts de croissance est similaire dans la gamme de 4 à $12 \mu\text{m}$. Les deux courbes sont parfaitement superposées et l'absorption à $9 \mu\text{m}$ est quasiment identique pour les deux échantillons. L'ajout d'étain n'a donc pas d'effet significatif sur l'absorption à $9 \mu\text{m}$.

En revanche, au dessous de $4 \mu\text{m}$, les deux courbes ne sont plus superposées et le coefficient d'absorption de l'échantillon de ZnGeP_2 :Sn est inférieur à celui de l'échantillon de ZnGeP_2 . En particulier, le coefficient d'absorption de ZnGeP_2 :Sn est trois fois inférieur à celui des échantillons de ZnGeP_2 à $2,05 \mu\text{m}$ (ZGP:Sn $\alpha=0,22 \text{ cm}^{-1}$ et ZGP $\alpha=0,77 \text{ cm}^{-1}$). Alors que nous souhaitons réduire l'absorption aux grandes longueurs d'ondes, l'ajout d'étain permet de réduire significativement l'absorption aux courtes longueur d'ondes.

3.4.3 Post-traitements

Les cristaux de ZnGeP_2 sont en général recuits afin d'améliorer leurs propriétés optiques et notamment leur transparence autour de $2 \mu\text{m}$. Ainsi, les cristaux élaborés pré-

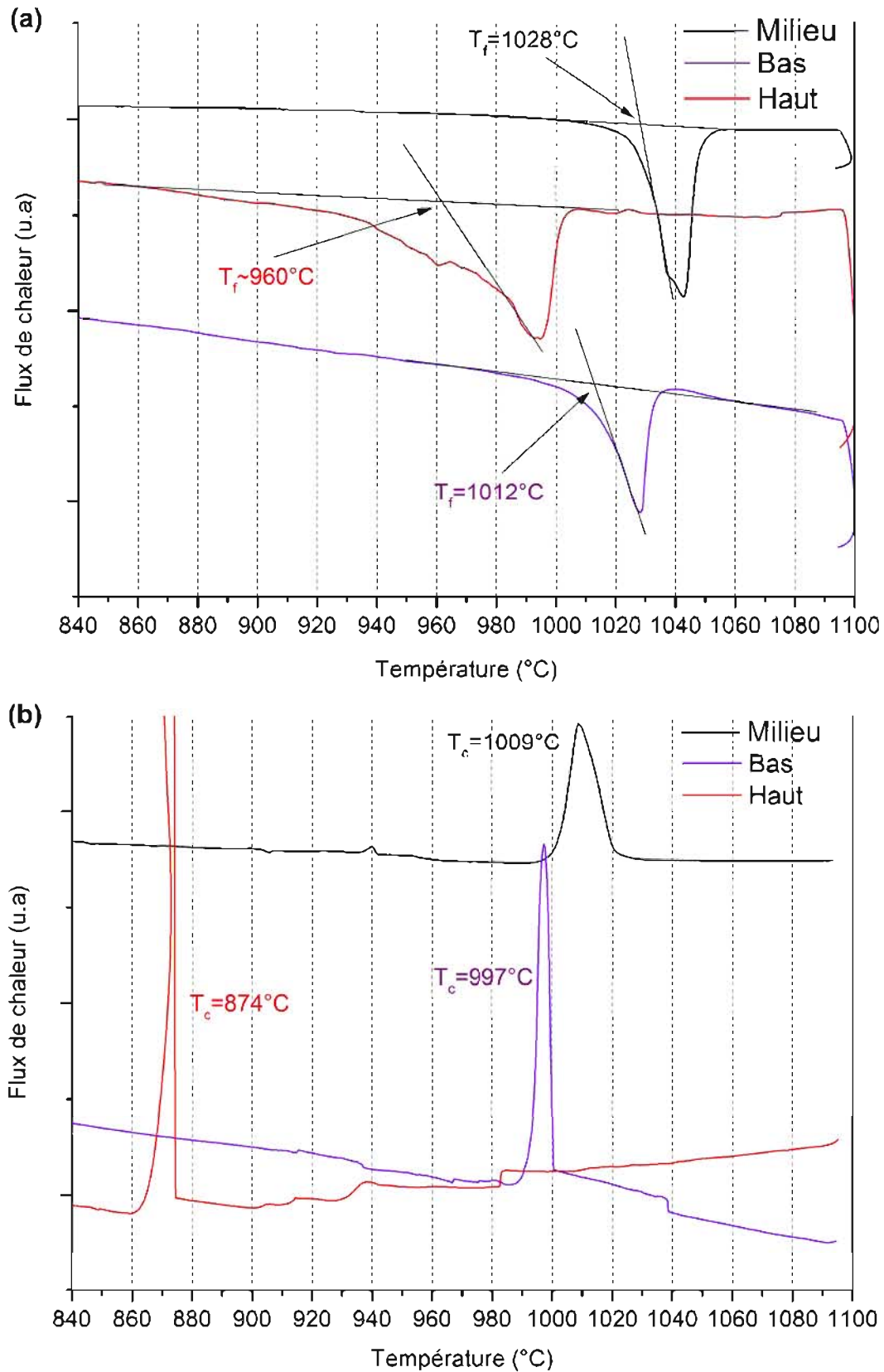


FIGURE 3.37 – ATD de trois échantillons récoltés dans trois parties (haute, moyenne et basse) d'un lingot ZGP:10%Sn; Courbes de chauffe (a) et courbes de refroidissement (b).

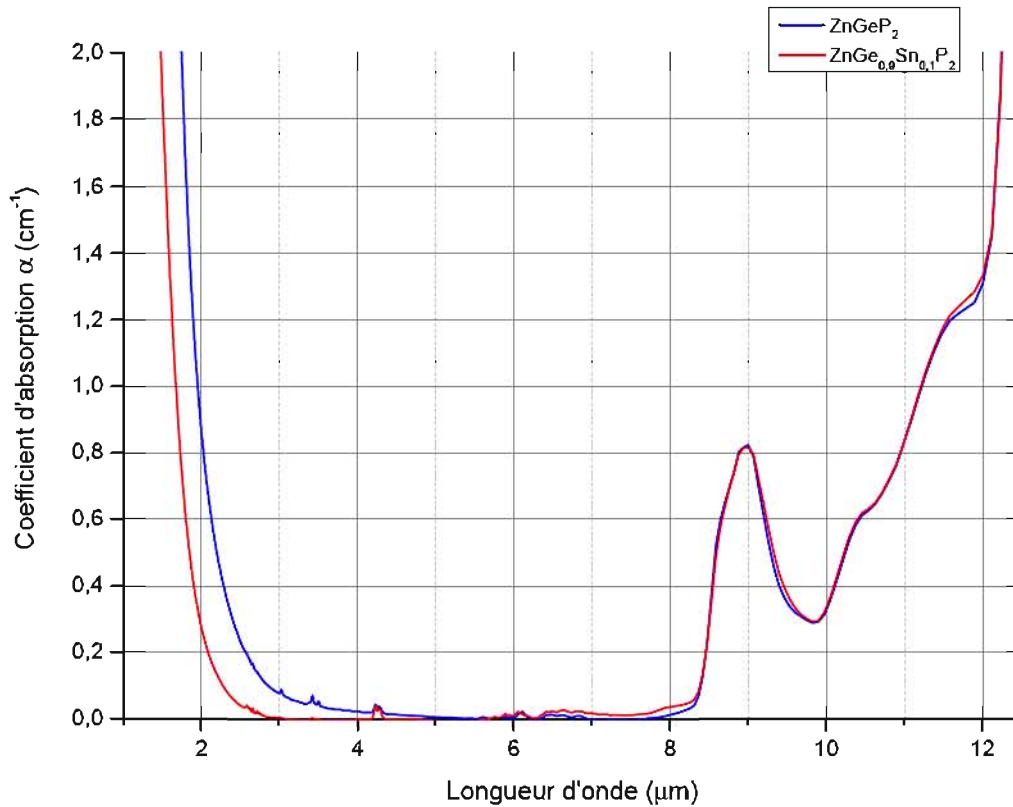


FIGURE 3.38 – Variation du coefficient d’absorption des échantillons ZnGeP_2 (épaisseur : 4,2 mm) et $\text{ZnGe}_{0,9}\text{Sn}_{0,1}\text{P}_2$ (épaisseur : 2,7 mm) bruts de croissance en fonction de la longueur d’onde.

cédemment ont été recuits en utilisant la méthode décrite dans la partie 2.2.3.8.2. Du fait de la volatilité des constituants, le traitement a été réalisé sous vide statique. Les échantillons à traiter ainsi que de la poudre de ZnGeP_2 ont été introduits dans l’ampoule, la poudre ayant pour effet de saturer l’atmosphère en composants volatils et de limiter la vaporisation dans l’échantillon à traiter. La température du four a été augmentée jusqu’à 600°C à $3^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Après 250 h à 600°C , le four a été refroidit à $0,5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ jusqu’à température ambiante.

3.4.4 Caractérisations

Les échantillons récupérés avaient une transparence dans le visible supérieure à celle avant recuit. En effet, ceux-ci étaient transparent à l’œil nu dans le rouge alors qu’ils étaient opaques avant traitement. Les échantillons ont été caractérisés optiquement et comparés aux échantillons non recuits afin de déterminer l’influence du traitement thermique sur les propriétés optiques. La variation du coefficient d’absorption en fonction de la longueur d’onde pour des échantillons de ZnGeP_2 (épaisseur : 4,1 mm) et de $\text{ZnGeP}_2:10\%\text{Sn}$ (épaisseur : 2,4 mm) est présentée sur la Figure 3.39.

On observe tout d’abord que les coefficients d’absorptions des échantillons bruts et dopés sont similaires au delà de $4\ \mu\text{m}$.

En revanche, l’effet du recuit est significatif au dessous de $4\ \mu\text{m}$ (Figure 3.40). En particulier, le coefficient d’absorption de ZnGeP_2 recuit est passé de $0,77\ \text{cm}^{-1}$ à $0,25\ \text{cm}^{-1}$.

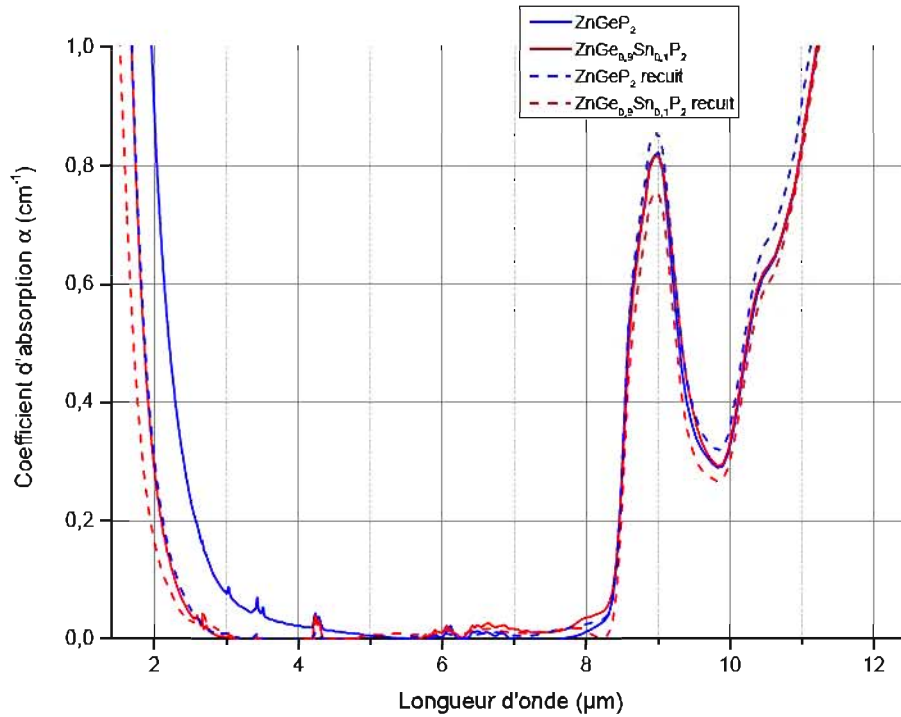


FIGURE 3.39 – Variation du coefficient d'absorption des échantillons ZnGeP₂ (épaisseur : 4,1 mm) et ZnGe_{0,9}Sn_{0,1}P₂ (épaisseur : 2,4 mm) bruts de croissance et recuits dans le moyen infrarouge.

Celui de ZnGeP₂:Sn est passé de $0,22 \text{ cm}^{-1}$ à $0,14 \text{ cm}^{-1}$ à $2,05 \mu\text{m}$.

En conclusion, le recuit n'a pas d'effet significatif sur le coefficient d'absorption des différents échantillons au delà de $9 \mu\text{m}$. En revanche, l'effet du recuit est significatif en dessous de $4 \mu\text{m}$ et en particulier autour de la longueur d'onde de pompe de ZnGeP₂, $2,05 \mu\text{m}$. Le coefficient d'absorption a été divisé par 3 pour ZnGeP₂ et par 1,5 pour ZnGeP₂:Sn après recuit. Ici encore, l'absorption des composés ZnGeP₂:Sn était inférieure à celle des ZnGeP₂ sans étain. Il faut souligner que les composés ZnGeP₂:Sn avaient un coefficient d'absorption autour de $2,05 \mu\text{m}$ de $0,14 \text{ cm}^{-1}$ proche de $\sim 0,1 \text{ cm}^{-1}$ considéré comme acceptable pour les OPO. Par ailleurs, les différents paramètres liés à l'élaboration de ZGP:Sn n'ont pas été optimisés à savoir : (i) la concentration optimale en étain (ii) les étapes de synthèse et croissance cristalline (iii) le recuit. Ainsi, l'optimisation de ces différentes étapes permet d'envisager une amélioration significative de la qualité des cristaux obtenus et un coefficient d'absorption encore inférieur. Ces résultats ont donné lieu à un dépôt de brevet.

3.4.5 Comparaison avec l'état de l'art

La qualité des cristaux obtenus a été comparée à celle de ceux présents dans la littérature. Tout d'abord, les cristaux de ZGP:Sn bruts de croissance obtenus précédemment ont un coefficient d'absorption trois fois inférieur à celui des cristaux de ZGP non dopés brut de croissance (ZGP:Sn $\alpha = 0,22 \text{ cm}^{-1}$ et ZGP $\alpha = 0,77 \text{ cm}^{-1}$ à $2,05 \mu\text{m}$). Ces cristaux de ZGP:Sn bruts de croissance possèdent un coefficient d'absorption à $2,05 \mu\text{m}$ inférieur à celui des cristaux de ZGP de taille comparable obtenus par Verozubova [184,224]

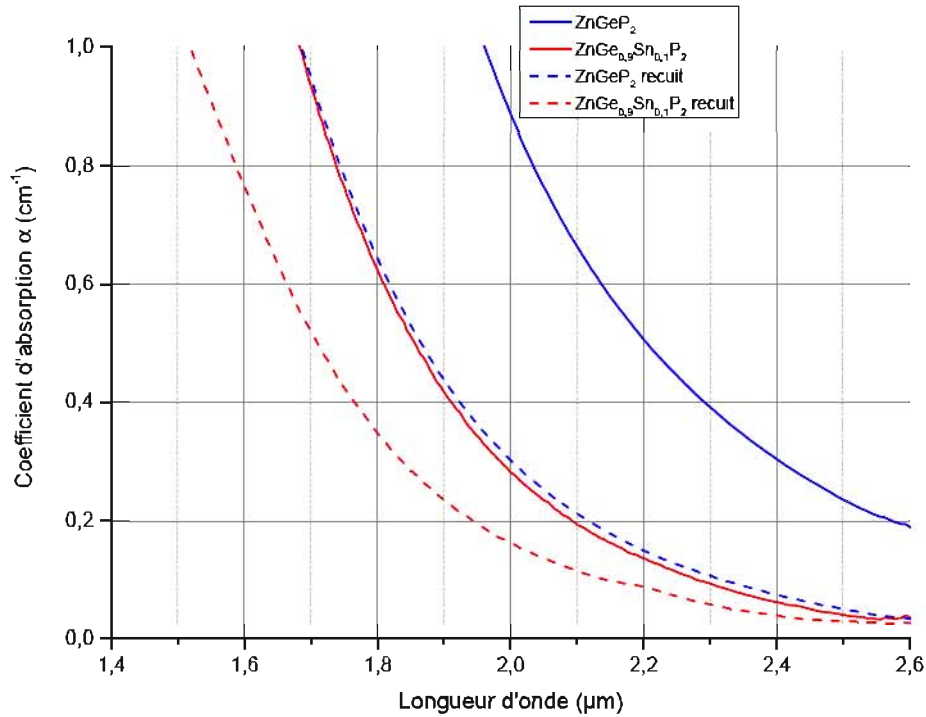


FIGURE 3.40 – Variation du coefficient d'absorption des échantillons ZnGeP_2 (épaisseur : 4,1 mm) et $\text{ZnGe}_{0,9}\text{Sn}_{0,1}\text{P}_2$ (épaisseur : 2,4 mm) bruts de croissance et recuits autour de 2 μm .

(0,3-0,5 cm^{-1}) et Lei [236] (0,45-0,5 cm^{-1}) présents dans la littérature. Après recuit, les échantillons de ZGP:Sn ont un coefficient d'absorption encore diminué et ont de même un coefficient d'absorption deux fois inférieur à ceux de ZGP non dopés recuits (ZGP:Sn $\alpha = 0,14 \text{ cm}^{-1}$ et ZGP $\alpha = 0,25 \text{ cm}^{-1}$ à 2,05 μm). Le coefficient d'absorption des cristaux de ZGP:Sn est là aussi inférieur à ceux rapportés dernièrement dans la littérature par Lei et al. (0,2-0,28 cm^{-1}) [236]. Pour comparaison, la Société Eksma (Lituanie) qui revend des cristaux d'origine russe, propose des échantillons de ZGP avec $\alpha \sim 0,05-0,1 \text{ cm}^{-1}$ pour des ouvertures inférieures à 5 x 5 cm^2 et des échantillons avec $\alpha \sim 0,2 \text{ cm}^{-1}$ pour des ouvertures de 10 x 10 cm^2 avec un procédé d'irradiation supplémentaire.

3.4.6 Discussion

Afin d'expliquer la diminution du coefficient d'absorption dans les échantillons de ZGP:Sn par rapport à ceux de ZGP, la démarche suivante a été envisagée. Précédemment, nous avons vu que les pertes autour de 2 μm étaient dues à la présence de défauts de type antisites (Zn_{Ge} et Ge_{Zn}) ou de lacunes (V_{Zn} , V_{Ge}). L'addition d'étain doit permettre de diminuer, par un processus encore indéterminé, la formation de ces défauts, conduisant à la diminution du coefficient d'absorption dans les échantillons de ZGP:Sn. Les analyses par DRX ont montré la présence des phases Zn_3P_2 et Sn_4P_3 respectivement dans les échantillons de ZGP et ZGP:Sn après synthèse chimique. Ainsi, les échantillons de ZGP:Sn étaient exempts de la phase Zn_3P_2 , qui peut être responsable de la formation de lacunes de zinc. Ceci pourrait être une raison expliquant la meilleure transparence de ces cristaux autour de 2 μm par rapport à ceux de ZGP.

Il est envisagé d'effectuer des simulations *ab initio* pour confirmer cette hypothèse. En effet, il est prévu de calculer et comparer les énergies associées à la formation de défauts de type lacunes et antisites dans ZGP et ZGP:Sn. Ainsi, si les énergies associées à la formation de ces défauts était supérieure dans le cas de ZGP:Sn, cela pourrait expliquer la meilleure transparence de ces cristaux par rapport à ceux de ZGP. Par ailleurs, en complément de cette étude, il est envisagé d'effectuer des caractérisations sur des cristaux de ZGP et ZGP:Sn pour comparer les défauts présents dans ces différents échantillons.

3.4.7 Bilan

Dans cette étude, nous avons cherché à améliorer la transparence de ZnGeP_2 dans le moyen infrarouge par le biais de substitutions ioniques. Des cristaux de ZGP:Sn ont ainsi été élaborés, à partir des éléments séparés (Zn, Ge, Sn, P) suivant les étapes successives de synthèse chimique et de croissance cristalline. Les cristaux obtenus ont tout d'abord été caractérisés structurellement (XRD, MEB/EDS, ATD) ce qui a permis de mettre en évidence une forte ségrégation de l'étain au cours de l'étape de cristallogenèse. Les cristaux élaborés contenaient des pourcentages massiques environ 10 fois inférieurs aux valeurs attendues.

Ensuite, d'après les caractérisations optiques (FTIR, mesures laser), l'ajout d'étain n'a pas d'influence sur la bande d'absorption multiphonons présente à $9 \mu\text{m}$. En revanche, l'ajout d'étain permet de diminuer significativement le coefficient d'absorption au dessous de $9 \mu\text{m}$, en particulier autour de la longueur d'onde de pompe de cristal. Ce coefficient d'absorption est en effet trois fois inférieur pour des échantillons de ZnGeP_2 :Sn bruts comparés à des échantillons de ZnGeP_2 bruts. Après recuit, le coefficient d'absorption des composés ZGP:Sn autour de $2,05 \mu\text{m}$ est d'environ $0,1 \text{ cm}^{-1}$ ce qui rend ces cristaux utilisables pour des applications en optique non-linéaire. Ces résultats ont fait l'objet d'un dépôt de brevet.

Par ailleurs, nous n'avons obtenu que des monocristaux de petite taille lors de cette étude. Nous avons émis l'hypothèse que l'excès d'étain en fusion perturbait la croissance et empêchait celle-ci de débiter à partir du germe. L'amélioration du procédé de croissance cristalline est donc nécessaire pour pouvoir obtenir de gros cristaux. A ce propos, il est prévu d'effectuer des croissances en configuration Bridgman horizontal. En effet, dans cette configuration, les phases parasites de densité supérieure à ZGP et notamment l'étain couleraient au fond du creuset sans interférer avec le germe monocristallin. Ceci permettrait de ne pas nuire à l'amorce de la croissance sur le germe et ainsi favoriser l'obtention d'un monocristal. D'autre part, il serait intéressant d'effectuer d'autres dopages avec des concentrations différentes en étain dans le but de déterminer la concentration optimale permettant d'obtenir les propriétés les plus intéressantes.

Pour finir, il est prévu de poursuivre les études expérimentales et théoriques afin de déterminer les raisons de l'amélioration de la transparence pour les cristaux de ZGP:Sn. La formation de la phase Zn_3P_2 , pouvant entraîner la présence de lacunes de zinc, n'a pas été observée dans les échantillons de ZGP:Sn. Ceci pourrait expliquer la meilleure transparence des cristaux de ZGP:Sn, à $2 \mu\text{m}$, par rapport aux cristaux de ZGP. Pour étudier ce phénomène, il est prévu, d'une part, de comparer les énergies de formations de défauts (lacunes, antisites) pour des composés ZGP:Sn et ZGP. D'autre part, il serait intéressant d'effectuer des caractérisations complémentaires pour déterminer la quantité et le type de défauts présents dans les cristaux de ZGP:Sn et de ZGP.

3.5 Conclusion

Dans la première partie, le principe et la mise au point d'un nouveau dispositif conçu pour améliorer le processus classique de synthèse chimique ont été présentés. Ce système a pour objectifs, entre autres, de limiter les risques d'explosions, de permettre l'étude des réactions chimiques mises en jeu et de pouvoir optimiser les temps de réactions. Le principe du dispositif repose sur la mesure, en temps réel, des variations de pression qui ont lieu au sein du réacteur chimique. Des capteurs de déplacement capacitifs ont été utilisés pour mesurer ces variations. Les premiers tests indiquent que le dispositif est sensible à des variations de pression de l'ordre du bar. Des tests sont en cours de réalisation pour corriger l'influence du bruit de fond sur les mesures et ainsi déterminer la contribution exacte, en température, de la variation de pression sur la mesure des capteurs. L'objectif à court terme est de pouvoir réaliser la synthèse d'un des matériaux précédemment étudié (ZnGeP_2 ou AgGaGeS_4) afin de valider le dispositif et de permettre, par la suite, d'étudier de nouveaux matériaux.

La deuxième partie a été consacrée à l'étude de ZnGeP_2 , l'un des matériaux de référence pour la conversion de fréquence dans le moyen infrarouge. L'objectif a été d'améliorer les propriétés de ce matériau et notamment sa transparence. Pour cela, nous avons choisi d'effectuer des substitutions ioniques. Une première étude théorique, par simulations *ab initio*, a été réalisée avec deux objectifs : déterminer l'origine de la bande d'absorption à $9 \mu\text{m}$ et étudier l'influence des substitutions ioniques sur les propriétés de ZnGeP_2 . Concernant le premier point, les résultats suggèrent que cette absorption serait due à des interactions de type multiphonons. Des études supplémentaires sont nécessaires pour déterminer quels sont exactement les phonons mis en jeu dans cette interaction. Concernant le second point, les résultats ont indiqué que l'énergie de défaut induite par la substitution du germanium par l'étain est élevée. Ceci suggère que la substitution du germanium par l'étain n'est pas favorable. Cependant, celle-ci semble avoir une influence non négligeable sur les spectres de vibrations de phonons. Une diminution des vibrations de phonons ainsi qu'un déplacement des fréquences de vibration vers les basses fréquence (grandes longueurs d'onde) a été observé pour un dopage ZGP:Sn de 6%. Il a ainsi paru intéressant de préparer des échantillons de ZGP:Sn pour étudier l'influence de cette substitution ionique sur les propriétés optiques du matériau.

Dans cet objectif, des cristaux de ZGP:Sn ont été préparés. Les résultats ont tout d'abord indiqué que la substitution du germanium par l'étain, dans les concentrations étudiées, n'avait pas d'influence sur la bande d'absorption multiphonon présente à $9 \mu\text{m}$. En revanche, l'ajout d'étain a permis de réduire significativement les pertes par absorption de ce composé autour de la longueur d'onde de pompe de cristal ($2 \mu\text{m}$). Ces résultats ont fait l'objet d'un dépôt de brevet. Les différents paramètres liés à la préparation de monocristaux de ZGP:Sn sont en cours d'optimisation dans le but d'obtenir des monocristaux de grande taille et d'améliorer leurs propriétés. A ce propos, nous avons montré que l'excès d'étain formait une couche entre le germe et le mélange ZGP:Sn ce qui perturbait la croissance et était un frein à l'obtention d'un monocristal. Pour limiter ce problème, il est envisagé d'effectuer des croissances de ZGP:Sn en configuration Bridgman horizontale. Pour finir, il serait intéressant de compléter cette étude en étudiant les propriétés de cristaux préparés avec d'autres concentrations en étain, le but étant de déterminer la concentration permettant d'obtenir les propriétés les plus intéressantes. D'autre part, il apparaît intéressant de poursuivre cette étude dans le but de déterminer les raisons de

l'amélioration de la transparence pour les cristaux de ZGP:Sn. Cette amélioration pourrait être liée à la diminution de la présence de défauts de type antisites ou lacunes dans les cristaux de ZGP:Sn. Ainsi, il est prévu de calculer et comparer les énergies de formations de défauts (lacunes, antisites) pour des composés ZGP:Sn et ZGP par simulations *ab initio*. En parallèle, nous envisageons de compléter ces simulations en effectuant des caractérisations sur des échantillons de ZGP:Sn et ZGP dans le but de déterminer la quantité et le type de défauts présents dans ces cristaux.

Conclusion générale

La présence de bandes de transparence de l'atmosphère dans le moyen infrarouge (3-5 μm et 8-12 μm) confère à ce domaine un grand intérêt technologique. En effet, elles permettent d'envisager différentes applications à longue portée, à des centaines de mètres voire plusieurs kilomètres, civiles ou militaires, telles que la détection de composés à distance ou bien le brouillage infrarouge de missiles. Les sources paramétriques optiques impulsionnelles font partie des technologies de choix pour ces applications du fait de la forte intensité des signaux qu'elles génèrent et de leur grande accordabilité spectrale. Ces sources utilisent un cristal non-linéaire pour convertir un faisceau laser, issu d'une source commerciale de type Nd:YAG à 1,06 μm ou Tm,Ho:YLF à 2,05 μm , par exemple, vers le domaine du moyen infrarouge. Ainsi, cette thèse s'est articulée autour de l'étude, d'un point de vue théorique et expérimental, de cristaux non-linéaires et de leurs procédés d'élaboration. L'objectif final étant d'élaborer des cristaux répondant à un certain cahier des charges prédéfini avec nos collègues du département d'optique.

Le premier chapitre a été consacré à l'état de l'art de la conversion de fréquence dans le moyen infrarouge. Les différentes applications visées ont tout d'abord été décrites. Une attention particulière a été portée aux contre-mesures optiques et à la détection de gaz qui sont les principales applications visées par l'ONERA. Les deux technologies concurrentes utilisées pour ces applications ont ensuite été présentées, à savoir les sources paramétriques optiques et les lasers à semi-conducteurs. Un rappel des notions fondamentales de cristallographie et d'optique non-linéaire, utiles à la compréhension du fonctionnement des sources paramétriques, a ensuite été effectué. Un cahier des charges a été établi en fonction des exigences requises par les applications. Les propriétés importantes retenues sont : (i) la gamme de transparence (ii) la tenue au flux laser (iii) le coefficient non-linéaire (iv) la biréfringence (v) la stabilité chimique et (vi) la faisabilité d'élaboration du matériau sous forme monocristalline. Le composé AgGaGeS_4 s'est avéré être un candidat prometteur pour les applications visées. En effet, il présente un bon compromis entre les propriétés de ZnGeP_2 et d' AgGaSe_2 qui font partie des matériaux de référence dans ce domaine. Par rapport à ces matériaux, AgGaGeS_4 a une transparence plus large que ZnGeP_2 , une meilleure tenue au flux laser qu' AgGaSe_2 tout en étant pompable à 1 μm .

Ainsi, le deuxième chapitre a été consacré à l'étude AgGaGeS_4 . L'objectif a été d'élaborer ce matériau sous forme monocristalline afin de pouvoir étudier ses propriétés optiques. Le procédé d'élaboration a nécessité deux étapes principales : une étape de synthèse chimique et une étape de croissance cristalline. La synthèse chimique a consisté à faire réagir, à haute température, les différents éléments (Ag, Ga, Ge, S) pour former des polycristaux d' AgGaGeS_4 . Du fait de la volatilité du soufre à la température de synthèse du matériau, cette étape a été réalisée dans des réacteurs en quartz scellés. Cette synthèse est particulièrement délicate car cette volatilité du soufre entraîne une montée en pression au sein

du réacteur qui peut conduire à des explosions. Pour limiter cette montée en pression, la méthode de synthèse en four "double zone" a été utilisée. Par ailleurs, lors de ce procédé, la forte influence des composés volatils sur la composition du mélange, notamment celle du GeS_2 , a été mise en évidence. Les facteurs clés, permettant de limiter la déviation par rapport à la stœchiométrie et d'obtenir la phase AgGaGeS_4 pure ont été identifiés, à savoir : (i) le profil thermique (ii) le rapport entre le volume du réacteur et la masse initiale de réactifs (iii) la vitesse de refroidissement. L'optimisation de ces différents paramètres a permis l'obtention de polycristaux monophasés d' AgGaGeS_4 . Des lingots polycristallins, de masse pouvant aller jusqu'à 120 g, ont ainsi été élaborés au cours de ces travaux. La deuxième étape de cristallogenèse a été réalisée à partir des polycristaux obtenus lors de la synthèse chimique. Compte tenu de la volatilité des différents constituants et du comportement à la fusion d' AgGaGeS_4 , la méthode Bridgman-Stockbarger avec ampoules scellées a été utilisée. Les paramètres clés à maîtriser pour l'élaboration de monocristaux d' AgGaGeS_4 s'avèrent être liés au contrôle de : (i) la volatilité des constituants, notamment celle du GeS_2 et (ii) de la surfusion. L'optimisation des paramètres influençant la cristallogenèse ainsi que la mise au point d'ampoules de croissance sur mesures a permis de répondre au premier point. L'utilisation d'un germe monocristallin a permis d'agir sur le second. Des monocristaux ayant un diamètre de 28 mm et une longueur de 70 mm ont été obtenus. Des caractérisations MEB/EDS et optiques ont démontré la présence d'inhomogénéités dans les cristaux bruts de croissance dues à la formation de précipités lors de l'étape de cristallogenèse. Certains de ces défauts ont pu être éliminés par une étape de recuit thermique, de plusieurs centaines d'heures, à une température inférieure au point de fusion d' AgGaGeS_4 . D'après les courbes de transmission, on a noté une absorption au-delà de $8 \mu\text{m}$, qui est néanmoins deux fois inférieure à celle de ZGP. Par ailleurs, les cristaux avaient des pertes par absorptions réduites, d'environ $0,1 \text{ cm}^{-1}$ entre $0,9$ et $8 \mu\text{m}$, indiquant la bonne qualité optique de ces échantillons. Ces cristaux sont donc utilisables dans des systèmes optiques pour la conversion de fréquence laser à partir d'un pompage à 1 ou $2 \mu\text{m}^{-1}$.

Par ailleurs, afin d'améliorer la qualité des cristaux obtenus, plusieurs améliorations pourront être apportées. Tout d'abord, pour réduire la formation de fissures lors de la cristallogenèse, il est prévu de déposer un film mince d'un composé inerte (graphite, BN) sur les parois internes de l'ampoule de croissance. En effet, la cristallisation du mélange au contact direct de la paroi en quartz peut être à l'origine de ce problème. Le dépôt d'un film mince pourrait permettre de "gommer" les défauts présents à la surface du quartz, limiter l'adhésion du mélange aux parois et limiter les nucléations parasites qui sont source de contraintes mécaniques. Ensuite, les précipités observés dans les cristaux étant liés à une déviation à la stœchiométrie au front de cristallisation, il apparaît intéressant d'utiliser le module ACRT permettant d'induire une convection forcée pour améliorer l'homogénéisation du mélange et contrôler la forme de l'interface solide/liquide afin de réduire la formation de ces précipités. Enfin, pour compenser le défaut de GeS_2 observé dans les cristaux élaborés avec une composition de départ stœchiométrique, il est envisageable d'introduire un faible excès de ce composé au début de la croissance. Pour finir, des tests lasers sont actuellement en cours pour déterminer l'efficacité de nos cristaux dans des systèmes de conversion de fréquence de type OPO.

1. J. Rame, B. Viana, Q. Clement, J.M Melkonian, J. Petit "Control of melt decomposition for the growth of high quality AgGaGeS_4 single crystals for mid-IR laser applications", *Cryst. Growth Des.*, September 2014. DOI : 10.1021/cg500813q

Enfin, le dernier chapitre a été consacré à l'amélioration des matériaux et des procédés d'élaboration. A cet effet, nous avons tout d'abord cherché à améliorer le procédé de synthèse chimique de ces composés qui présentait plusieurs inconvénients avec, entre autres : (i) une méconnaissance de la cinétique exacte des réactions chimiques mises en jeu (ii) des variations de pression entraînant des risques d'explosions (iii) une mise au point du procédé longue et coûteuse pour l'étude de nouveaux matériaux. Ainsi, nous avons cherché à limiter ces inconvénients en concevant un dispositif permettant de mesurer, en temps réel, des variations de pression au sein du réacteur. Le principe et la mise au point de ce dispositif ont été présentées. Il consiste à utiliser des capteurs de déplacement capacitifs pour mesurer les déformations du réacteur et en déduire les variations de pression internes. Les premiers tests ont pu déterminer que le dispositif était, d'une part, sensible à des variations de pression très faibles, de l'ordre du bar. D'autre part, ces tests ont souligné la nécessité de devoir corriger, en temps réel, les variations du bruit de fond liées notamment à la dilatation du système de support des capteurs. Cette correction est en effet nécessaire pour déterminer exactement l'influence des variations de pression sur le signal mesurée par les capteurs. Des tests sont actuellement en cours pour mettre au point cette correction. L'objectif est de pouvoir, à court terme, valider notre système en réalisant la synthèse d'un des matériaux déjà étudié à l'ONERA (ZnGeP_2 , AgGaGeS_4). Une fois validé, l'objectif sera d'utiliser ce système pour réaliser la synthèse de matériaux méconnus.

Ensuite, la deuxième partie de ce dernier chapitre a été consacrée à l'étude et l'amélioration des propriétés de ZnGeP_2 . Ce matériau est un des composés de référence pour la génération d'impulsions dans le moyen infrarouge. Cependant, il présente deux principaux défauts : (i) une bande d'absorption à $9 \mu\text{m}$ qui limite son utilisation au delà de cette longueur d'onde (ii) la présence de défauts absorbants autour de sa longueur d'onde de pompe, $2 \mu\text{m}$, qui nécessite divers post-traitements pour pouvoir pomper ce matériau avec une source de type Tm, Ho:YLF . L'objectif a été de trouver une solution à ces problèmes. Pour cela, nous avons tout d'abord effectué une étude théorique, par simulations *ab initio*, dans le but de déterminer l'origine de la bande d'absorption à $9 \mu\text{m}$ et d'étudier l'influence de substitutions ioniques sur les propriétés de ZnGeP_2 . La simulation des spectres de vibration de phonons de ZnGeP_2 a indiqué que l'absorption à $9 \mu\text{m}$ était liée à des interactions multiphonons. Pour identifier les phonons impliqués dans cette absorption à $9 \mu\text{m}$, il est prévu d'effectuer de nouvelles simulations mettant en jeu des interactions de type phonon-phonon. Par ailleurs, il a été montré que la substitution ionique partielle du germanium par l'étain n'était pas thermodynamiquement favorable, d'après des calculs d'énergies de défauts. Cependant, nous avons mis en évidence que cette substitution a une influence significative sur les spectres de vibrations de phonons, avec une diminution des vibrations ainsi qu'un déplacement des fréquences de vibration vers les grandes longueurs d'ondes pour un dopage ZGP:6\%Sn . Il est prévu de compléter cette étude en étudiant l'influence de la substitution ionique pour différentes concentrations en dopant, étain voire d'autres atomes. Ces derniers résultats ont conduit à l'élaboration de cristaux de ZGP:Sn , dans le but d'étudier l'influence de cette substitution ionique sur les propriétés optiques du matériau. Pour cela, les techniques de synthèse chimique, croissance cristalline et post-traitements, analogues à celles présentées lors de l'étude d'AGGS, ont été utilisées. Des monocristaux de ZGP:Sn avec différentes concentrations en étain ont ainsi été obtenus. Les caractérisations optiques ont tout d'abord indiqué que la substitution du germanium par l'étain n'avait pas d'influence significative sur la bande d'absorption à $9 \mu\text{m}$. Néanmoins, cette substitution a permis de fortement diminuer les pertes autour de

la longueur d'onde de pompe du cristal ($2,05 \mu\text{m}$). Les échantillons de ZGP:Sn bruts de croissance présentaient, en effet, des coefficients d'absorption trois fois inférieurs à ceux des échantillons de ZGP bruts non dopés, préparés dans les mêmes conditions. Après recuit, le coefficient d'absorption des composés ZGP:Sn était d'environ $0,1 \text{ cm}^{-1}$ à $2,05 \mu\text{m}$, rendant ces composés compatibles avec des applications en optique non-linéaire. Ces résultats ont fait l'objet d'un dépôt de brevet². Par ailleurs, il a été montré que l'étain était fortement ségrégué au cours de l'étape de cristallogenèse, entraînant des inhomogénéités de concentrations au sein du cristal. En complément de cette étude, la première étape sera d'optimiser le procédé (synthèse, croissance, recuit) dans le but d'obtenir un monocristal de grand volume utile et de composition homogène. A ce sujet, nous avons montré que l'excès d'étain formait une couche entre le germe et le mélange ZGP:Sn ce qui perturbait la croissance et était un frein à l'obtention d'un monocristal. Pour limiter ce problème, il est envisageable d'effectuer des croissances de ZGP:Sn en configuration Bridgman horizontale. Puis, il serait intéressant de compléter cette étude en préparant et caractérisant des monocristaux préparés avec différentes concentrations d'étain dans le but de déterminer la concentration permettant d'obtenir les propriétés les plus intéressantes. Pour finir, il apparaît intéressant de déterminer les raisons de l'amélioration de la transparence pour les cristaux de ZGP:Sn. Cette amélioration pourrait être liée à la diminution de la quantité de défauts de type antisites ou lacunes dans les cristaux de ZGP:Sn, par rapport aux cristaux de ZGP. Dans le but de confirmer cette hypothèse, il est prévu de calculer et comparer les énergies de formations de ces défauts (lacunes, antisites), par simulations *ab initio*, pour des composés ZGP:Sn et ZGP. D'autre part, il est envisagé de caractériser et comparer les différents types de défauts présent dans les cristaux de ZGP:Sn et ZGP.

De manière générale, cette thèse a contribué à enrichir les aspects théoriques et expérimentaux liés aux matériaux permettant la conversion de fréquence laser dans le moyen infrarouge. Du fait de la possibilité d'applications militaires, ces cristaux ont un enjeu stratégique. Ces travaux ont ainsi permis d'effectuer un pas supplémentaire vers l'indépendance de la France pour la fourniture de ce type de cristaux. La maturation de ces cristaux, tels que AGGS ou ZGP, nécessite encore certains progrès pour accéder à l'échelle industrielle, cependant le transfert technologique est un objectif visé à moyen terme. D'autre part, l'amélioration ou la recherche de nouveaux matériaux est indispensables pour le développement de sources lasers plus performantes et la préparation du futur. Les outils utilisés dans ce travail, tels que les calculs *ab initio* et les mesures de pression en temps réel, vont permettre de préparer la nouvelle génération de cristaux. C'est dans cette optique que les recherches devront continuer, en couplant simulations et améliorations des procédés, pour pouvoir élaborer un jour le matériau idéal...

2. Brevet déposé le 2 Octobre 2014

Bibliographie

- [1] P.G. Schunemann, K.L. Schepler, and P.A. Budni. Nonlinear frequency conversion performance of AgGaSe₂, ZnGeP₂, and CdGeAs₂. *MRS Bulletin*, 23(07) :45–49, 1998.
- [2] Kevin T. Zawilski, Peter G. Schunemann, Thomas C. Pollak, David E. Zelmon, Nils C. Fernelius, and F. Kenneth Hopkins. Growth and characterization of large CdSiP₂ single crystals. *Journal of Crystal Growth*, 312(8) :1127–1132, April 2010.
- [3] Johan Petit, Said A. Said Hassani, Pierre Galtier, Antoine Godard, Myriam Raybaut, and Michel Lefebvre. Progress in ZnGeP₂ and AgGaS₂ crystal growth : first results on difference-frequency generation and optical parametric oscillation. pages 74870I–74870I–8, September 2009.
- [4] Zuotao Lei, Chongqiang Zhu, Chao Xu, Baoquan Yao, and Chunhui Yang. Growth of crack-free ZnGeP₂ large single crystals for high-power mid-infrared OPO applications. *Journal of Crystal Growth*, 389 :23–29, March 2014.
- [5] G.A. Verozubova, A.I. Gribenyukov, V.V. Korotkova, and M.P. Ruzaikin. ZnGeP₂ synthesis and growth from melt. *Materials Science and Engineering : B*, 48(3) :191–197, August 1997.
- [6] Jiang Cheng, Shifu Zhu, Beijun Zhao, Baojun Chen, Zhiyu He, Qiang Fan, and Ting Xu. Synthesis and growth of ZnGeP₂ crystals : Prevention of non-stoichiometry. *Journal of Crystal Growth*, 362 :125–129, January 2013.
- [7] G. Anandha Babu, R. Subramaniam, N. Karunakaran, R. Perumal Ramasamy, P. Ramasamy, S. Ganesamoorthy, and P.K. Gupta. Growth improvement of AgGaSe₂ single crystal using the vertical bridgman technique with steady ampoule rotation and its characterization. *Journal of Crystal Growth*, 338(1) :42–46, 2012.
- [8] R. C. Eckardt, Y. X. Fan, R. L. Byer, R. K. Route, R. S. Feigelson, and Jan van der Laan. Efficient second harmonic generation of 10- μ m radiation in AgGaSe₂. *Applied Physics Letters*, 47(8) :786, 1985.
- [9] Zondy Jean-Jacques. Experimental investigation of single and twin AgGaSe₂ crystals for CW 10.2 μ m SHG. *Optics Communications*, 119(3-4) :320–326, September 1995.
- [10] Nam-Hun Kim, Dong Hyuk Shin, and Roberts S. Feigelson. Heat treatment studies on silver gallium diselenide (AgGaSe₂) crystals. *Materials Science and Engineering : B*, 38(3) :229–235, April 1996.
- [11] K.-M. Nigge, F.P. Baumgartner, and E. Bucher. CVT-growth of AgGaSe₂ single crystals : Electrical and photoluminescence properties. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 43(4) :335–343, October 1996.

- [12] R.K. Route, R.S. Feigelson, R.J. Raymakers, and M.M. Choy. Elimination of optical scattering defects in AgGaS₂ and AgGaSe₂. *Journal of Crystal Growth*, 33(2) :239–245, May 1976.
- [13] W.Z. Shen, S.C. Shen, Y. Chang, W.G. Tang, G.C. Chen, and L. Yang. Identification of near-infrared absorption bands in AgGaSe₂. *Infrared Physics & Technology*, 38(2) :113–116, March 1997.
- [14] B.J. Zhao, S.F. Zhu, S.S. Fu, Q.F. Li, Y.R. Jin, and Z.H. Li. New way of preparation and orientation processing of AgGaSe₂ crystals. *Materials Research Bulletin*, 35(9) :1525–1532, July 2000.
- [15] Shi-fu Zhu, Bei-jun Zhao, Jun Liu, Zheng-hui Li, and Wei-tang Li. Heat treatment and its effects on the optical quality of AgGaSe₂ single crystals. *Materials Chemistry and Physics*, 50(1) :94–97, August 1997.
- [16] D.M. Bubb, J.S. Horwitz, M.R. Papantonakis, and R.F. Haglund. Resonant infrared pulsed laser deposition of polymers using a picosecond tunable free-electron laser. pages 94–95. Opt. Soc. America, 2002.
- [17] Godard Antoine. Infrared (2–12 μm) solid-state laser sources : a review. *Comptes Rendus Physique*, 8(10) :1100–1128, December 2007.
- [18] Petrov Valentin. Parametric down-conversion devices : The coverage of the mid-infrared spectral range by solid-state laser sources. *Optical Materials*, 34(3) :536–554, 2012.
- [19] Gail Overton. Photonics applied - defense : : IR countermeasures aim for safer flights. *Laser Focus World*, 47(8), 2011.
- [20] Jeff Hecht. Photonic frontiers : Laser countermeasures : Scaling down mid-IR laser countermeasures for smaller aircraft. *Laser Focus World*, 50(4) :31–38, 2014.
- [21] News & events single | airbus, a leading aircraft manufacturer ; www.airbus.com .
- [22] Portable air defense missile system "strela-2m" (9k32m) ; http://rbase.newfactoria.ru/missile/wobb/strela_2m/strela_2m.shtml.
- [23] Erin Banco. 30 deaths, shooting down of third military helicopter in ukraine take conflict to new level ; www.ibtimes.com ., May 2014.
- [24] AN/ALQ-212 - ATIRCM – advanced threat infrared countermeasures - BAE systems ; www.baesystems.com .
- [25] Guardian™ anti-missile system ; www.northropgrumman.com .
- [26] J Keller. Army ready to move laser-based aircraft missile countermeasures to full-scale development. *Military & Aerospace Electronics*, 25(1) :31, 2014.
- [27] Timothy Day, Michael Pushkarsky, Dave Caffey, Kristen Cecchetti, Ron Arp, Alex Whitmore, Michael Henson, and Eric B. Takeuchi. Quantum cascade lasers for defense and security. page 889802, October 2013.
- [28] CIRCM - northrop grumman ; www.northropgrumman.com.
- [29] CIRCM - BAE systems ; <http://www.baesystems.com>.
- [30] Tom Kington. Competition over DIRCMs heats up. *Defense News*, 2013.
- [31] Jeff Hecht. LASER AIRCRAFT DEFENSE : Homeland security broadens search for technology to protect planes. *Laser Focus World*, 42(9) :97–100, 2006.
- [32] Malaysia airlines MH17 plane crash in ukraine.

- [33] Pierre Barthelemy. Bientôt des radars pour mesurer l'alcoolémie des conducteurs ? ; <http://passeurdessciences.blog.lemonde.fr>.
- [34] Francisco J. Fortes, Javier Moros, Patricia Lucena, Luisa M. Cabalín, and J. Javier Laserna. Laser-induced breakdown spectroscopy. *Analytical Chemistry*, 85(2) :640–669, January 2013.
- [35] Robert A. Meyers, editor. *Encyclopedia of Analytical Chemistry : Applications, Theory and Instrumentation*. John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, October 2000.
- [36] Peter Larkin. *Infrared and raman spectroscopy : principles and spectral interpretation*. Elsevier, Amsterdam ; Boston, 2011.
- [37] Fouad El-Diasty. Coherent anti-stokes raman scattering : Spectroscopy and microscopy. *Vibrational Spectroscopy*, 55(1) :1–37, January 2011.
- [38] E.V. Browell, S. Ismail, and W.B. Grant. Differential absorption lidar (DIAL) measurements from air and space. *Applied Physics B : Lasers and Optics*, 67(4) :399–410, October 1998.
- [39] T. G. McRae. *Backscatter absorption gas imaging system*. Google Patents, 1985.
- [40] Kevin Douglas. Progress and promise in DIAL LIDAR. *NIST, Physical Measurement Laboratory*, 2002.
- [41] NOAA US Department of Commerce. Atmospheric remote sensing : Instruments : DIAL. NOAA ESRL Chemical Sciences Division (CSD) : Discovering, understanding, and quantifying the processes that control the chemical makeup of Earth's atmosphere to better understand its future - and ours.
- [42] Thomas G. McRae and Thomas J. Kulp. Backscatter absorption gas imaging : a new technique for gas visualization. *Applied Optics*, 32(21) :4037, July 1993.
- [43] J Celic, A Cuculic, and M Valcic. *Proceedings ELMAR-2012 54th International Symposium ELMAR-2012, 12-14 September 2012, Zadar, Croatia*. Croatian Society Electronics in Marine, Zadar, Croatia, 2012.
- [44] Thomas J. Kulp, Peter Powers, Randall Kennedy, and Uta-Barbara Goers. Development of a pulsed backscatter-absorption gas-imaging system and its application to the visualization of natural gas leaks. *Applied Optics*, 37(18) :3912, June 1998.
- [45] Peter E. Powers, Thomas J. Kulp, and Randall Kennedy. Demonstration of differential backscatter absorption gas imaging. *Applied Optics*, 39(9) :1440, March 2000.
- [46] Cristallogénèse/orientation optique ; www.chimie-paristech.fr.
- [47] V Petrov, V Badikov, G Shevyrdyaeva, V Panyutin, and V Chizhikov. Phase-matching properties and optical parametric amplification in single crystals of Ag-GaGeS₄. *Optical Materials*, 26(3) :217–222, August 2004.
- [48] R.L Sutherland. *Handbook of Nonlinear Optics*, volume Chap. 3. Marcel Dekker, New York, 2nd edition, 2003.
- [49] P. A. Franken, A. E. Hill, C. W. Peters, and G. Weinreich. Generation of optical harmonics. *Phys. Rev. Lett.*, 7(4) :118–119, 1961.
- [50] T. H. Maiman. Stimulated optical radiation in ruby. *Nature*, 187(4736) :493–494, August 1960.

- [51] J. Giordmaine and Robert Miller. Tunable coherent parametric oscillation in LiNbO₃ at optical frequencies. *Physical Review Letters*, 14(24) :973–976, June 1965.
- [52] Bruno Scherrer, Isabelle Ribet, Antoine Godard, Emmanuel Rosencher, and Michel Lefebvre. Dual-cavity doubly resonant optical parametric oscillators : demonstration of pulsed single-mode operation. *Journal of the Optical Society of America B*, 17(10) :1716, 2000.
- [53] A. Desormeaux, M. Lefebvre, E. Rosencher, and J.-P. Huignard. Mid-infrared high-resolution absorption spectroscopy by use of a semimonolithic entangled-cavity optical parametric oscillator. *Optics Letters*, 29(24) :2887, 2004.
- [54] R. Eckardt and J. Reintjes. Phase matching limitations of high efficiency second harmonic generation. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 20(10) :1178–1187, October 1984.
- [55] P. Maker, R. Terhune, M. Nisenoff, and C. Savage. Effects of dispersion and focusing on the production of optical harmonics. *Physical Review Letters*, 8(1) :21–22, January 1962.
- [56] Rick Trebino. Cours d’optique.
- [57] Photonics encyclopedia ; www.rp-photonics.com/spatial_walk_off.html .
- [58] Ilas Simon. *Élaboration et caractérisation de matériaux non linéaires pour la conception de dispositifs laser émettant dans l’ultraviolet*. PhD thesis, Pierre et Marie Curie, 2014.
- [59] R. Danielius, A. Piskarskas, P. Di Trapani, A. Andreoni, C. Solcia, and P. Foggi. Matching of group velocities by spatial walk-off in collinear three-wave interaction with tilted pulses. *Optics Letters*, 21(13) :973, July 1996.
- [60] D. J. Armstrong, W. J. Alford, T. D. Raymond, A. V. Smith, and M. S. Bowers. Parametric amplification and oscillation with walkoff-compensating crystals. *Journal of the Optical Society of America B*, 14(2) :460, February 1997.
- [61] A. V. Smith, D. J. Armstrong, and W. J. Alford. Increased acceptance bandwidths in optical frequency conversion by use of multiple walk-off-compensating nonlinear crystals. *Journal of the Optical Society of America B*, 15(1) :122, January 1998.
- [62] Russell J. Gehr, Mark W. Kimmel, and A. V. Smith. Simultaneous spatial and temporal walk-off compensation in frequency-doubling femtosecond pulses in β -BaB₂O₄. *Optics Letters*, 23(16) :1298, August 1998.
- [63] H. A. Haus and E. P. Ippen. Group velocity of solitons. *Optics Letters*, 26(21) :1654, November 2001.
- [64] A. Rihan, E. Andrieux, T. Zanon-Willette, M. Cadoret, and J.-J. Zondy. Réalisation d’un oscillateur paramétrique optique continûment accordable dans l’infrarouge pour des applications radiométrique et pyrométrique. *Revue française de métrologie*, (28) :3–15, June 2012.
- [65] S. Mirov, V. Fedorov, I. Moskalev, D. Martyshkin, and C. Kim. Progress in cr²⁺ and fe²⁺ doped mid-IR laser materials. *Laser & Photonics Reviews*, 4(1) :21–41, January 2010.
- [66] J. Faist, F. Capasso, D. L. Sivco, C. Sirtori, A. L. Hutchinson, and A. Y. Cho. Quantum cascade laser. *Science*, 264(5158) :553–556, April 1994.
- [67] Laura Bush. Quantum cascade lasers for infrared spectroscopy : Theory, state of the art, and applications. *Spectroscopy*, 28(4) :26–33.

- [68] Carlo Sirtori and Julien Nagle. Quantum cascade lasers : the quantum technology for semiconductor lasers in the mid-far-infrared. *Comptes Rendus Physique*, 4(6) :639–648, July 2003.
- [69] S. Chaitanya Kumar, M. Jelínek, M. Baudisch, K. T. Zawilski, P. G. Schunemann, V. Kubecek, J. Biegert, and M. Ebrahim-Zadeh. Tunable, high-energy, mid-infrared, picosecond optical parametric generator based on CdSiP₂. *Opt. Express*, 20(14) :15703–15709, July 2012.
- [70] Sushil Kumar, Benjamin S. Williams, Qing Hu, and John L. Reno. 1.9 THz quantum-cascade lasers with one-well injector. *Applied Physics Letters*, 88(12) :121123, 2006.
- [71] Michel Rochat, Daniel Hofstetter, Mattias Beck, and Jerome Faist. Long-wavelength ($\lambda=16 \mu\text{m}$), room-temperature, single-frequency quantum-cascade lasers based on a bound-to-continuum transition. *Applied Physics Letters*, 79(26) :4271, 2001.
- [72] I. Vurgaftman and J. R. Meyer. Analysis of limitations to wallplug efficiency and output power for quantum cascade lasers. *Journal of Applied Physics*, 99(12) :123108, 2006.
- [73] S. Slivken, Z. Huang, A. Evans, and M. Razeghi. High-power ($\lambda \sim 9 \mu\text{m}$) quantum cascade lasers. *Applied Physics Letters*, 80(22) :4091, 2002.
- [74] Y. Bai, N. Bandyopadhyay, S. Tsao, S. Slivken, and M. Razeghi. Room temperature quantum cascade lasers with 27% wall plug efficiency. *Applied Physics Letters*, 98(18) :181102, 2011.
- [75] C. Gmachl, A. Straub, R. Colombelli, F. Capasso, D.L. Sivco, A.M. Sergent, and A.Y. Cho. Single-mode, tunable distributed-feedback and multiple-wavelength quantum cascade lasers. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 38(6) :569–581, June 2002.
- [76] G. P. Luo, C. Peng, H. Q. Le, S. S. Pei, W.-Y. Hwang, B. Ishaug, J. Um, James N. Baillargeon, and C.-H. Lin. Grating-tuned external-cavity quantum-cascade semiconductor lasers. *Applied Physics Letters*, 78(19) :2834, 2001.
- [77] Richard Maulini, Arun Mohan, Marcella Giovannini, Jerome Faist, and Emilio Gini. External cavity quantum-cascade laser tunable from 8.2 to 10.4 μm using a gain element with a heterogeneous cascade. *Applied Physics Letters*, 88(20) :201113, 2006.
- [78] Richard Maulini, Mattias Beck, Jerome Faist, and Emilio Gini. Broadband tuning of external cavity bound-to-continuum quantum-cascade lasers. *Applied Physics Letters*, 84(10) :1659, 2004.
- [79] A. Wittmann, A. Hugi, E. Gini, N. Hoyler, and J. Faist. Heterogeneous high-performance quantum-cascade laser sources for broad-band tuning. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 44(11) :1083–1088, November 2008.
- [80] Andreas Hugi, Romain Terazzi, Yargo Bonetti, Andreas Wittmann, Milan Fischer, Mattias Beck, Jerome Faist, and Emilio Gini. External cavity quantum cascade laser tunable from 7.6 to 11.4 μm . *Applied Physics Letters*, 95(6) :061103, 2009.
- [81] Quantum cascade laser products - block engineering, 2014.
- [82] Quentin Clement, E. Lucas, J.-M Melkonian, M Dherbecourt, M. Raybaut, G. Canat, and A. Godard. Nested cavity optical parametric oscillator emitting at 8 μm pumped by a pulsed single-frequency 2 μm fiber laser. 2014.

- [83] A Berrou, A Godard, E Rosencher, M Lefebvre, and S Spiekermann. Mid-IR entangled-cavity doubly resonant OPO pumped by a micro-laser. page CThL6. *Opt. Soc. America*, 2007.
- [84] Toomas H. Allik, Suresh Chandra, David M. Rines, Peter G. Schunemann, J. Andrew Hutchinson, and Richard Utano. Tunable 7–12- μm optical parametric oscillator using a cw :YSGG laser to pump CdSe and ZnGeP₂ crystals. *Optics Letters*, 22(9) :597, May 1997.
- [85] Magnus W. Haakestad, Gunnar Arisholm, Espen Lippert, Stephane Nicolas, Gunnar Rustad, and Knut Stenersen. High-pulse-energy mid-infrared laser source based on optical parametric amplification in ZnGeP₂. *Optics Express*, 16(18) :14263, September 2008.
- [86] C. Kieleck, M. Eichhorn, A. Hirth, D. Faye, and E. Lallier. High-efficiency 20–50 kHz mid-infrared orientation-patterned GaAs optical parametric oscillator pumped by a 2 μm holmium laser. *Optics Letters*, 34(3) :262, February 2009.
- [87] In Chung and Mercouri G. Kanatzidis. Metal chalcogenides : A rich source of nonlinear optical materials. *Chemistry of Materials*, 26(1) :849–869, January 2014.
- [88] H. G. Grimm and A. Sommerfeld. Über den Zusammenhang des Abschlusses der Elektronengruppen im Atom mit den chemischen Valenzzahlen. *Zeitschrift für Physik*, 36(1) :36–59, January 1926.
- [89] A Simonnet. *Optimisation des paramètres de croissance, par la technique Bridgman, de monocristaux d'AgGaX₂ (X = S ou Se)*. PhD thesis, Bordeaux I, 1999.
- [90] Brian R. Pamplin, Teru Kiyosawa, and Katashi Masumoto. Ternary chalcopyrite compounds. *Progress in Crystal Growth and Characterization*, 1(4) :331–387, January 1979.
- [91] B. R. Pamplin. Super-cell structure of semiconductors. *Nature*, 188(4745) :136–137, October 1960.
- [92] A.G. Jackson, M.C. Ohmer, and S.R. LeClair. Relationship of the second order nonlinear optical coefficient to energy gap in inorganic non-centrosymmetric crystals. *Infrared Physics & Technology*, 38(4) :233–244, June 1997.
- [93] T S Moss. A relationship between the refractive index and the infra-red threshold of sensitivity for photoconductors. *Proceedings of the Physical Society. Section B*, 63(3) :167–176, March 1950.
- [94] N.M. Ravindra and V.K. Srivastava. Variation of refractive index with energy gap in semiconductors. *Infrared Physics*, 19(5) :603–604, October 1979.
- [95] R.R. Reddy and Y. Nazeer Ahammed. A study on the Moss relation. *Infrared Physics & Technology*, 36(5) :825–830, August 1995.
- [96] J. Phillips. Dielectric definition of electronegativity. *Physical Review Letters*, 20(11) :550–553, March 1968.
- [97] J. Van Vechten. Quantum dielectric theory of electronegativity in covalent systems. II. ionization potentials and interband transition energies. *Physical Review*, 187(3) :1007–1020, November 1969.
- [98] J. Van Vechten. Quantum dielectric theory of electronegativity in covalent systems. I. electronic dielectric constant. *Physical Review*, 182(3) :891–905, June 1969.
- [99] R. A. Soref. Electro-optical and nonlinear optical coefficients of ordered group IV semiconductor alloys. *Journal of Applied Physics*, 72(2) :626, 1992.

- [100] Sergey Rashkeev and Walter Lambrecht. Second-harmonic generation of i-III-VI₂ chalcopyrite semiconductors : Effects of chemical substitutions. *Physical Review B*, 63(16), April 2001.
- [101] Robert C. Miller. Optical second-harmonic generation in piezoelectric crystals. *Applied Physics Letters*, 5(1) :17–19, July 1964.
- [102] Robert W. Boyd. *Nonlinear optics*. Academic Press, Amsterdam ; Boston, 3rd ed edition, 2008.
- [103] Chr. Flytzanis and J. Ducuing. Second-order optical susceptibilities of III-v semiconductors. *Physical Review*, 178(3) :1218–1228, February 1969.
- [104] B. Levine. Bond-charge calculation of nonlinear optical susceptibilities for various crystal structures. *Physical Review B*, 7(6) :2600–2626, March 1973.
- [105] MT Berlin. Single crystal tellurium (te); www.mt-berlin.com.
- [106] David N. Nikogosyan. *Nonlinear Optical Crystals : A Complete Survey : A Complete Survey*. Springer, March 2006.
- [107] L.I. Koroleva, D.M. Zashchirinskii, T.M. Khapaeva, A.I. Morozov, S.F. Marenkin, I.V. Fedorchenko, and R. Szymczak. Manganese-doped CdGeAs₂, ZnGeAs₂ and ZnSiAs₂ chalcopyrites : A new materials for spintronics. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 323(23) :2923–2928, December 2011.
- [108] Long Fan, Shifu Zhu, Beijun Zhao, Baojun Chen, Zhiyu He, Hui Yang, and Guangyao Liu. Synthesis of high-quality CdSiP₂ polycrystalline materials directly from the constituent elements. *Journal of Crystal Growth*, (0).
- [109] Georgi Marchev, Aleksey Tyazhev, Valentin Petrov, Peter G. Schunemann, Kevin T. Zawilski, Georg Stöppler, and Marc Eichhorn. Optical parametric generation in CdSiP₂ at 6.125 μm pumped by 8 ns long pulses at 1064 μm . *Opt. Lett.*, 37(4) :740–742, February 2012.
- [110] S. A. Mughal, A. J. Payne, and B. Ray. Preparation and phase studies of the ternary semiconducting compounds ZnSnP₂, ZnGeP₂, ZnSiP₂, CdGeP₂, and CdSiP₂. *J Mater Sci*, 4(10) :895–901, October 1969.
- [111] G B Abdullaev, K R Allakhverdiev, M E Karasev, Vitalii I Konov, L A Kulevskii, N B Mustafaev, Pavel P Pashinin, A M Prokhorov, Yu M Starodumov, and N I Chapliev. Efficient generation of the second harmonic of CO₂ laser radiation in a GaSe crystal. *Soviet Journal of Quantum Electronics*, 19(4) :494–498, April 1989.
- [112] K. A Kokh, Yu. M Andreev, V. A Svetlichnyi, G. V Lanskii, and A. E Kokh. Growth of GaSe and GaS single crystals. *Crystal Research and Technology*, 46(4) :327–330, April 2011.
- [113] K.L. Vodopyanov and L.A. Kulevskii. New dispersion relationships for GaSe in the 0.65–18 μm spectral region. *Optics Communications*, 118(3–4) :375–378, July 1995.
- [114] L. Isaenko, I. Vasilyeva, A. Merkulov, A. Yelisseyev, and S. Lobanov. Growth of new nonlinear crystals LiMX₂ (m=al, in, ga; x=s, se, te) for the mid-IR optics. *Journal of Crystal Growth*, 275(1-2) :217–223, February 2005.
- [115] F Rotermund, V Petrov, and F Noack. Difference-frequency generation of intense femtosecond pulses in the mid-IR (4–12 μm) using HgGa₂S₄ and AgGaS₂. *Optics Communications*, 185(1-3) :177–183, November 2000.
- [116] G. Bhar and R. Smith. Silver thiogallate (AgGaS₂) - part II : Linear optical properties. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 10(7) :546–550, July 1974.

- [117] P. Canarelli, Z. Benko, A.K. Hielscher, R.F. Curl, and F.K. Tittel. Measurement of nonlinear coefficient and phase matching characteristics of AgGaS/sub 2/. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 28(1) :52–55, January 1992.
- [118] G.C. Bhar, S. Das, D.K. Ghosh, and L.K. Samanta. Phasematching of infrared nonlinear laser devices using AgGaS/sub 2/. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 24(8) :1492–1494, August 1988.
- [119] T. Dahinten, U. Plodereder, A. Seilmeier, K.L. Vodopyanov, K.R. Allakhverdiev, and Z.A. Ibragimov. Infrared pulses of 1 picosecond duration tunable between 4 μ m and 18 μ m. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 29(7) :2245–2250, July 1993.
- [120] K. Kato. High-power difference-frequency generation at 5–11 μ m in AgGaS₂. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 20(7) :698–699, July 1984.
- [121] P. Kupecek, C. Schwartz, and D. Chemla. Silver thiogallate (AgGaS₂) - part 1 : Nonlinear optical properties. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 10(7) :540–545, July 1974.
- [122] Johan Petit, Michel Bejet, and Jean-Claude Daux. Highly transparent AgGaS₂ single crystals, a compound for mid-IR laser sources, using a combined static/dynamic vacuum annealing method. *Materials Chemistry and Physics*, 119(1–2) :1–3, January 2010.
- [123] S.G. Singh, D.G. Desai, A.K. Singh, M. Tyagi, Shashwati Sen, A.K. Sinha, S.C. Gadkari, and S.K. Gupta. Growth of CsI :tl crystals in carbon coated silica crucibles by the gradient freeze technique. *Journal of Crystal Growth*, 351(1) :88–92, July 2012.
- [124] M. Gottlieb. Acousto-optic properties of some chalcogenide crystals. *Journal of Applied Physics*, 45(12) :5145, 1974.
- [125] W. B. Gandrud. Nonlinear optical properties of ag₃sb₃s₃. *Applied Physics Letters*, 16(2) :59, 1970.
- [126] V. Petrov, A. Yelisseyev, L. Isaenko, S. Lobanov, A. Titov, and J.-J. Zondy. Second harmonic generation and optical parametric amplification in the mid-IR with orthorhombic biaxial crystals LiGaS₂ and LiGaSe₂. *Applied Physics B : Lasers and Optics*, 78(5) :543–546, March 2004.
- [127] Sandrine Fossier, Sophie Salaün, Jacques Mangin, Olivier Bidault, Isabelle Thénot, Jean-Jacques Zondy, Weidong Chen, Fabian Rotermund, Valentin Petrov, Plamin Petrov, Jes Henningsen, Alexander Yelisseyev, Ludmila Isaenko, Sergei Lobanov, Ona Balachninaite, Gintas Slekyš, and Valdas Sirutkaitis. Optical, vibrational, thermal, electrical, damage, and phase-matching properties of lithium thioindate. *Journal of the Optical Society of America B*, 21(11) :1981, November 2004.
- [128] Majid Ebrahim-Zadeh and Irina T Sorokina. *Mid-infrared coherent sources and applications*. Springer Verlag, Dordrecht, 2008.
- [129] Valentin Petrov, Jean-Jacques Zondy, Olivier Bidault, Ludmila Isaenko, Vitaliy Vedenyapin, Alexander Yelisseyev, Weidong Chen, Aleksey Tyazhev, Sergei Lobanov, Georgi Marchev, and Dmitri Kolker. Optical, thermal, electrical, damage, and phase-matching properties of lithium selenoindate. *Journal of the Optical Society of America B*, 27(9) :1902, September 2010.

- [130] Alexander P. Yelisseyev, Marina K. Starikova, Valery V. Korolev, Ludmila I. Isaenko, and Sergey I. Lobanov. Photoluminescence of lithium thiogallate LiGaS₂. *Journal of the Optical Society of America B*, 29(5) :1003, May 2012.
- [131] Yifeng Guo, Yuqiao Zhou, Xinsong Lin, Weidong Chen, and Ning Ye. Growth and characterizations of BaGa₄S₇ crystal. *Optical Materials*, January 2014.
- [132] Aleksey Tyazhev, Dmitri Kolker, Georgi Marchev, Valeriy Badikov, Dmitrii Badikov, Galina Shevyrdyaeva, Vladimir Panyutin, and Valentin Petrov. Midinfrared optical parametric oscillator based on the wide-bandgap BaGa₄S₇ nonlinear crystal. *Optics Letters*, 37(19) :4146, October 2012.
- [133] Xinsong Lin, Ge Zhang, and Ning Ye. Growth and characterization of BaGa₄S₇ : A new crystal for mid-IR nonlinear optics. *Crystal Growth & Design*, 9(2) :1186–1189, February 2009.
- [134] Jiyong Yao, Dajiang Mei, Lei Bai, Zheshuai Lin, Wenlong Yin, Peizhen Fu, and Yicheng Wu. BaGa₄Se₇ : A new congruent-melting IR nonlinear optical material. *Inorg. Chem.*, 49(20) :9212–9216, 2010.
- [135] Jiyong Yao, Wenlong Yin, Kai Feng, Xiaomao Li, Dajiang Mei, Qinming Lu, Youbao Ni, Zhengwei Zhang, Zhanggui Hu, and Yicheng Wu. Growth and characterization of BaGa₄Se₇ crystal. *Journal of Crystal Growth*, 346(1) :1–4, May 2012.
- [136] In Chung, Jung-Hwan Song, Joon I. Jang, Arthur J. Freeman, and Mercouri G. Kanatzidis. Na₂Ge₂Se₅ : A highly nonlinear optical material. *Journal of Solid State Chemistry*, (0).
- [137] G. C. Catella, L. R. Shiozawa, J. R. Hietanen, R. C. Eckardt, R. K. Route, R. S. Feigelson, D. G. Cooper, and C. L. Marquardt. Mid-IR absorption in AgGaSe₂ optical parametric oscillator crystals. *Applied Optics*, 32(21) :3948, July 1993.
- [138] Kang-Woo Kim and Mercouri G. Kanatzidis. Counterion effects in pd polyselenides : Evolution from molecular to three-dimensional framework structures. *Journal of the American Chemical Society*, 120(32) :8124–8135, August 1998.
- [139] Gregory A. Marking, Jason A. Hanko, and Mercouri G. Kanatzidis. New quaternary thioantimonates and thiogermanates a₂Hg₃M₂S₈ (a = cs, rb; m = sn, ge) through molten a₂Sx . reversible glass formation in cs₂Hg₃M₂S₈. *Chemistry of Materials*, 10(4) :1191–1199, April 1998.
- [140] Dajiang Mei, Wenlong Yin, Kai Feng, Zheshuai Lin, Lei Bai, Jiyong Yao, and Yicheng Wu. LiGaGe₂Se₆ : A new IR nonlinear optical material with low melting point. *Inorg. Chem.*, 51(2) :1035–1040, 2011.
- [141] G-Q. Yao, H-S. Shen, E.D. Honig, R. Kershaw, K. Dwight, and A. Wold. Preparation and characterization of the quaternary chalcogenides cu₂b(II)c(IV)x₄ [b(II) = zn, cd; c(IV) = si, ge; x = s, se]. *Solid State Ionics*, 24(3) :249–252, August 1987.
- [142] Peter G. Schunemann, Kevin T. Zawilski, and Thomas M. Pollak. Horizontal gradient freeze growth of AgGaGeS₄ and AgGaGe₅Se₁₂. *Journal of Crystal Growth*, 287(2) :248–251, January 2006.
- [143] V. V. Badikov, A. G. Tyulyupa, G. S. Shevyrdyaeva, and S. G. Sheina. Solid-solutions in the AgGaS₂-GeS₂ and AgGaSe₂-GeSe₂ systems. *Inorg. Mater.*, 27(2) :177–180, February 1991.
- [144] YU Andreev, P. P. Geiko, V. V. Badikov, G. C. Bhar, S. Das, and A. K. Chaudhury. Nonlinear optical properties of defect tetrahedral crystals HgGa₂S₄ and AgGaGeS₄

- and mixed chalcopyrite crystal $\text{cd}(0.4)\text{hg}(0.6)\text{ga}_2\text{s}_4$. *Nonlinear Optics (Mclc) Section B*, 29(1) :19–27, 2002.
- [145] A.I. Shkrebti, J.L.P. Hughes, J.E. Sipe, and O. Pulci. Linear and non-linear spectroscopy of GaAs and GaP : theory versus experiment. *Thin Solid Films*, 313–314(0) :574–578, February 1998.
- [146] M.M. Nazarov, A.V. Shepelev, A.P. Shkurinov, V.A. Skuratov, and D.L. Zagorski. Heavy ions irradiated crystal GaAs as an active non-linear matrix for the generation of THz radiation. *Radiation Measurements*, 43, Supplement 1(0) :S591–S593, August 2008.
- [147] R. Bhat, P.S. Dutta, and S. Guha. Crystal growth and below-bandgap optical absorption studies in InAs for non-linear optic applications. *Journal of Crystal Growth*, 310(7-9) :1910–1916, April 2008.
- [148] K. W. Berryman and C. W. Rella. Nonlinear absorption in indium arsenide. *Physical Review B*, 55(11) :7148–7154, March 1997.
- [149] J. R. Lindle, J. R. Meyer, C. A. Hoffman, F. J. Bartoli, G. W. Turner, and H. K. Choi. Auger lifetime in InAs, InAsSb, and InAsSb-InAlAsSb quantum wells. *Applied Physics Letters*, 67(21) :3153, 1995.
- [150] Xiaolin Cai and Jingsong Wei. Optical nonlinearity characteristics of crystalline InSb semiconductor thin films. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 46(43) :435101, October 2013.
- [151] Ping Gu, Masahiko Tani, Shunsuke Kono, Kiyomi Sakai, and X.-C. Zhang. Study of terahertz radiation from InAs and InSb. *Journal of Applied Physics*, 91(9) :5533, 2002.
- [152] J. F. Wang and M. Isshiki. Behavior of antimony in ZnSe grown by a closed bridgman method. *Applied Physics Letters*, 88(13) :132105–132105–3, March 2006.
- [153] O.H. Hughes, J.C. Woolley, S.A. Lopez-Rivera, and B.R. Pamplin. Quaternary adamantine selenides and tellurides of the form I III IV VI_4 . *Solid State Communications*, 35(8) :573–575, August 1980.
- [154] J. H. Robertson. *Progress in crystal growth and assessment : an international review journal* edited by b. r. pamplin. *Acta Crystallographica Section A*, 33(4) :686–686, July 1977.
- [155] E.A. Pobedimskaya. *Sov. Phys. Dokl.*, 26 :259, 1981.
- [156] Noura Chbani, Anne-Marie Loireau-Lozac'h, Jacques Rivet, and Jérôme Dugué. Système pseudo-ternaire $\text{ag}_2\text{s-ga}_2\text{s}_3\text{-GeS}_2$: Diagramme de phases—domaine vitreux. *Journal of Solid State Chemistry*, 117(1) :189–200, June 1995.
- [157] I. G. Vasil'eva and R. E. Nikolaev. Saturated vapor pressure over AgGaGeS_4 crystals. *Inorganic Materials*, 42(12) :1299–1301, December 2006.
- [158] ID Olekseyuk, GP Gorgut, and MV Shevtchuk. Phase equilibria in the $\text{AgGaS}_2\text{-GeS}_2$ systems. *Pol. J. Chem.*, 76(7) :915–919, July 2002. WOS :000176390600002.
- [159] Youbao Ni, Haixin Wu, Zhenyou Wang, Mingsheng Mao, Ganchao Cheng, and Huang Fei. Synthesis and growth of nonlinear infrared crystal material AgGeGaS_4 via a new reaction route. *Journal of Crystal Growth*, 311(5) :1404–1406, February 2009.

- [160] Haixin Wu, Youbao Ni, Chen Lin, Mingsheng Mao, Ganchao Cheng, and Zhenyou Wang. Growth of large size AgGaGeS₄ crystal for infrared conversion. *Frontiers of Optoelectronics in China*, 4(2) :137–140, 2011.
- [161] O.M. Yurchenko, I.D. Olekseyuk, O.V. Parasyuk, and V.Z. Pankevich. Single crystal growth and properties of AgGaGeS₄. *Journal of Crystal Growth*, 275(1-2) :e1983–e1985, February 2005.
- [162] M.V. Shevchuk, V.V. Atuchin, A.V. Kityk, A.O. Fedorchuk, Y.E. Romanyuk, S. CaLus, O.M. Yurchenko, and O.V. Parasyuk. Single crystal preparation and properties of the AgGaGeS₄–AgGaGe₃Se₈ solid solution. *Journal of Crystal Growth*, 318(1) :708–712, March 2011.
- [163] A. Verneuil. *Annales de Chimie et de Physique*, volume 8ème série III. Gauthier-Villars, 1904.
- [164] G. R. Teal and J. B. Little. Growth of germanium single crystals. *Physical Review*, 78 :647, 1950.
- [165] Bernard Ferrand. Méthodes d'élaboration de cristaux massifs pour l'optique. volume 8, pages 3–21. EDP Sciences, 2003.
- [166] P. Paufler and A.A. Chernov. A. a. chernov. modern crystallography III. *Crystal Research and Technology*, 20(2) :274–274, February 1985.
- [167] J Czochralski. *Z. Physik. Chem.*, 92 :219, 1918.
- [168] J.B. Mullin, B.W. Straughan, and W.S. Brickell. Liquid encapsulation techniques : The use of an inert liquid in suppressing dissociation during the melt-growth of InAs and GaAs crystals. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 26(4) :782–784, April 1965.
- [169] A. Seidl, S. Eichler, T. Flade, M. Jurisch, A. Köhler, U. Kretzer, and B. Weinert. 200mm GaAs crystal growth by the temperature gradient controlled LEC method. *Journal of Crystal Growth*, 225(2-4) :561–565, May 2001.
- [170] M. Neubert and P. Rudolph. Growth of semi-insulating GaAs crystals in low temperature gradients by using the vapour pressure controlled czochralski method (VCz). *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 43(2-3) :119–185, January 2001.
- [171] Rudolf Nitsche. Crystal growth from high-temperature solutions. *Kristall und Technik*, 11(3) :K28–K29, 1976.
- [172] D. Elwell, P. Capper, and M. D'Agostino. Apparatus for top-seeded growth from high temperature solutions. *Journal of Crystal Growth*, 29(3) :263–268, July 1975.
- [173] Lawrence Livermore National Laboratory. Rapid-growth crystals.
- [174] Peter Smith, Corin Gawith, and Lu Ming. Fabrication of optical waveguides in periodically poled lithium niobate, April 2007. U.S. Classification 385/132, 385/37; International Classification G02B6/10, G02F1/355, G02B6/134, G02B6/12; Cooperative Classification G02B2006/121, G02F1/3558, G02B2006/12107; European Classification G02F1/355R.
- [175] Stepan Esseian. Depositing a thin layer of a stoichiometric lithium niobate film on the z-face of a congruent lithium niobate or tantalate wafer; new domain nucleation, evolution and stabilization; uniform, short period domain superstructure for the conversion of infra-red light to ultraviolet and visible light, June 2005. U.S. Classification 216/24; International Classification G02F1/355; Cooperative Classification G02F1/3558, G02F2202/20; European Classification G02F1/355R.

- [176] L. E. Myers, R. C. Eckardt, M. M. Fejer, R. L. Byer, W. R. Bosenberg, and J. W. Pierce. Quasi-phase-matched optical parametric oscillators in bulk periodically poled LiNbO₃. *Journal of the Optical Society of America B*, 12(11) :2102, November 1995.
- [177] Emilie Courjon. *Transducteurs à domaines ferroélectriques alternés pour composants à ondes de surface appliqués au traitement du signal radio-fréquence par composants passifs*. PhD thesis, L'Université De Franche-Comté, 2009.
- [178] Peter G. Schunemann, Lee Mohnkern, Alice Vera, Daniel C. Creeden, and Thomas M. Pollak. All-epitaxial growth of low-loss, large-aperture orientation-patterned gallium arsenide (OPGaAs). page AWA2. OSA, 2009.
- [179] Multi-lab; <http://www.multi-lab.co.uk> .
- [180] Pressure determination of fused quartz; <http://www.momentive.com>.
- [181] O. Glemser. Vapor pressure of the chemical elements. VonA. n. nesmeyanov, herausgeg. v.r. gary. elsevier publishing co., amsterdam-london-new york 1963. 1. aufl., XIII, 462 s., 151 abb., 369 tab., geb. DM 59.50. *Angewandte Chemie*, 76(15) :695–695, August 1964.
- [182] Kevin T. Zawilski, Scott D. Setzler, Peter G. Schunemann, and Thomas M. Pollak. Increasing the laser-induced damage threshold of single-crystal ZnGeP₂. *Journal of the Optical Society of America B*, 23(11) :2310, 2006.
- [183] Kevin T. Zawilski, Peter G. Schunemann, Scott D. Setzler, and Thomas M. Pollak. Large aperture single crystal ZnGeP₂ for high-energy applications. *Journal of Crystal Growth*, 310(7-9) :1891–1896, April 2008.
- [184] G.A. Verozubova, A.O. Okunev, A.I. Gribenyukov, A.Yu. Trofimiv, E.M. Trukhanov, and A.V. Kolesnikov. Growth and defect structure of ZnGeP₂ crystals. *Journal of Crystal Growth*, 312(8) :1122–1126, April 2010.
- [185] Johan Petit, Antoine Godard, Myriam Raybaut, Jean-Michel Melkonian, and Michel Lefebvre. Mid-IR nonlinear materials : chemical synthesis, crystal growth, and difference frequency generation in ZnGeP. volume 7838, pages 783811–783811–6, Toulouse, France, 2010.
- [186] F. P. Doty. Properties of CdZnTe crystals grown by a high pressure bridgman method. *Journal of Vacuum Science & Technology B : Microelectronics and Nanometer Structures*, 10(4) :1418, July 1992.
- [187] N.N. Kolesnikov, E.B. Borisenko, D.N. Borisenko, and A.V. Timonina. Structure and microstructure of GaTe crystals grown by high pressure vertical zone melting. *Journal of Crystal Growth*, 365(0) :59–63, 2013.
- [188] Erin B. Vogel. *Synthesis, Characterization, and Applications of Functionalized Polyglycolides*. ProQuest, 2008.
- [189] Robert K. Willardson and Albert C. Beer. *Semiconductors & semimetals*. Academic Press, July 1970.
- [190] S.I. Shah and J.E. Greene. Growth and physical properties of ZnGeAs₂. *Materials Letters*, 2(2) :115–118, October 1983.
- [191] Shanpeng Wang, Huapeng Ruan, Guandong Liu, Guodong Zhang, Qiong Shi, Zeliang Gao, and Xutang Tao. Growth, properties and first-principles study of mid-IR nonlinear optical crystal LiInS₂. *Journal of Crystal Growth*, 362(0) :271–275, 2013.

- [192] Juncheng Liu. Optimization of control parameters of CdZnTe ACRT-bridgman single crystal growth. *Science in China Series E*, 47(6) :725, 2004.
- [193] A. Horowitz, D. Gazit, J. Makovsky, and L. Ben-Dor. Bridgman growth of rb_2mncl_4 via accelerated crucible rotation technique. *Journal of Crystal Growth*, 61(2) :323–328, March 1983.
- [194] V.E Distanov and A.G Kirdyashkin. The modelling of heat transfer in the melt volume during crystal growth by the stockbarger method using ACRT. *Journal of Crystal Growth*, 207(3) :226–231, December 1999.
- [195] Rui Yang, Wanqi Jie, and Hang Liu. Growth of ZnTe single crystals from te solution by vertical bridgman method with ACRT. *Journal of Crystal Growth*, 400 :27–33, August 2014.
- [196] R.E. Nikolaev and I.G. Vasilyeva. A new way of phase identification, of Ag-GaGeS₄.nGeS₂ crystals. *Journal of Solid State Chemistry*, 203 :340–344, July 2013.
- [197] Baojun Chen, Shifu Zhu, Beijun Zhao, Yongbo Lei, Xiaojuan Wu, Zerui Yuan, and Zhiyu He. Differential thermal analysis and crystal growth of AgGaS₂. *Journal of Crystal Growth*, 310(3) :635–638, February 2008.
- [198] P A Young. Optical properties of vitreous arsenic trisulphide. *Journal of Physics C : Solid State Physics*, 4(1) :93–106, January 1971.
- [199] C-therm - thermal conductivity instruments; <http://www.ctherm.com>. How it Works - C-Therm - Thermal Conductivity Instruments - Established in 2007, C-Therm Technologies provides sensor solutions for R&D, manufacturing and quality control environments, offering the latest in rapid, non-destructive thermal analysis instrumentation. The company was launched with the acquisition of the assets of Mathis Instruments and is privately held within the Cartmill Group of Companies.
- [200] G.A. Verozubova, A.I. Gribenyukov, V.V. Korotkova, A.W. Vere, and C.J. Flynn. ZnGeP₂ growth : melt non-stoichiometry and defect substructure. *Journal of Crystal Growth*, 237-239 :2000–2004, April 2002.
- [201] Erik M. D. Lucas, Guillaume Canat, Laurent Lombard, Yves Jaouën, and Sylvain Bordaïs. Pulsed kW-peak power and integrated all fiber MOPA single-frequency source at 2050nm. volume 9135, pages 91350M–91350M–7, Brussels, Belgium, 2014.
- [202] Subhasis Das, Chittaranjan Ghosh, Sudipta Gangopadhyay, Yuri M. Andreev, and Valiry V. Badikov. AgGaGeS₄ crystals for nonlinear laser device applications (vol 45, pg 5795, 2006). *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1 - Regul. Pap. Brief Commun. Rev. Pap.*, 45(11) :9000–9000, November 2006.
- [203] Liu Juncheng. ACRT forced convection and its effects on solute segregation and heat and mass transfer during single crystal growth. *Crystal Research and Technology*, 43(4) :396–408, April 2008.
- [204] Yi-Bin Xu and Shi-Ji Fan. Accelerated crucible rotation technique : Bridgman growth of $\text{li}_2\text{b}_4\text{o}_7$ single crystal and simulation of the flows in the crucible. *Journal of Crystal Growth*, 133(1-2) :95–100, October 1993.
- [205] Capteurs capacitifs sensopart ; <http://www.sensopart.com>.
- [206] Mesure de déplacement - sondes bouton ; <http://fr.capacitec.com> .
- [207] K. L. Vodopyanov, F. Ganikhanov, J. P. Maffetone, I. Zwieback, and W. Ruderman. ZnGeP₂ optical parametric oscillator with 3.8–12.4- μm tunability. *Optics Letters*, 25(11) :841, June 2000.

- [208] A. Sodeika, Z. Silevičius, Z. Januškevičius, and A. Sakalas. The influence of intrinsic defects on the electrical properties of single crystals of CdSiP₂ and ZnGeP₂. *physica status solidi (a)*, 69(2) :491–495, February 1982.
- [209] G. K. Averkieva, V. S. Grigoreva, I. A. Maltseva, V. D. Prochukhan, and Yu. V. Rud. Photoluminescence of p-type ZnGeP₂ crystals. *Physica Status Solidi (a)*, 39(2) :453–457, February 1977.
- [210] M. H. Rakowsky, W. J. Lauderdale, R. A. Mantz, R. Pandey, and P. J. Drevinsky. EPR studies of e-beam and gamma irradiated ZnGeP₂ : A nonlinear optical material for the infrared. 1995.
- [211] L. E. Halliburton, G. J. Edwards, M. P. Scripsick, M. H. Rakowsky, P. G. Schunemann, and T. M. Pollak. Electron-nuclear double resonance of the zinc vacancy in ZnGeP₂. *Applied Physics Letters*, 66(20) :2670, 1995.
- [212] Y. Shimony, R. Fledman, I. Dahan, and G. Kimmel. Anti-phase domain boundaries in ZnGeP₂ (ZGP). *Optical Materials*, 16(1-2) :119–123, February 2001.
- [213] J. Jaffe and Alex Zunger. Electronic structure of the ternary pnictide semiconductors ZnSiP₂, ZnGeP₂, ZnSnP₂, ZnSiAs₂, and MgSiP₂. *Physical Review B*, 30(2) :741–756, July 1984.
- [214] S. D. Setzler, P. G. Schunemann, T. M. Pollak, M. C. Ohmer, J. T. Goldstein, F. K. Hopkins, K. T. Stevens, L. E. Halliburton, and N. C. Giles. Characterization of defect-related optical absorption in ZnGeP₂. *Journal of Applied Physics*, 86(12) :6677, 1999.
- [215] N. C. Giles, Lihua Bai, M. M. Chirila, N. Y. Garces, K. T. Stevens, P. G. Schunemann, S. D. Setzler, and T. M. Pollak. Infrared absorption bands associated with native defects in ZnGeP₂. *Journal of Applied Physics*, 93(11) :8975, 2003.
- [216] K. L. Vodopyanov and P. G. Schunemann. Broadly tunable noncritically phase-matched ZnGeP₂ optical parametric oscillator with a 2- μ j pump threshold. *Optics Letters*, 28(6) :441, March 2003.
- [217] S Haidar and H Ito. Periodically poled lithium niobate optical parametric oscillator pumped at 0.532 μ m and use of its output to produce tunable 4.6–8.3 μ m in AgGaS₂ crystal. *Optics Communications*, 202(1–3) :227–231, February 2002.
- [218] E. Buehler, J. H. Wernick, and J. D. Wiley. The ZnP₂-ge system and growth of single crystals of ZnGeP₂. *Journal of Electronic Materials*, 2(3) :445–454, August 1973.
- [219] A.i. Gribenyukov, G.a. Verozubova, A. Yu. Trofimov, A.w. Vere, and C. J. Flynn. Native point defect interactions in ZGP crystals under influence of e-beam irradiation. *MRS Online Proceedings Library*, 744 :null–null, 2002.
- [220] Yang Chunhui, Lei Zuotao, Xia Shixing, Sun Liang, Xu Chao, and Zhu Chongqiang. Method for reducing absorption coefficient of zinc-germanium phosphide crystal, November 2011.
- [221] M. H. Rakowsky, J. A. Mitchell, W. K. Kuhn, and P. J. Drevinsky. Effects of irradiation on native defects in ZnGeP₂. 1994.
- [222] I. Zwieback, J. Maffetone, D. Perlov, J. Harper, W. Ruderman, K. Bachmann, and N. Dietz. Effect of fast electron irradiation on electrical and optical properties of CdGeAs₂ and ZnGep₂. *MRS Online Proceedings Library*, 607 :null–null, 1999.

- [223] Peter G. Schunemann and Thomas M. Pollak. Ultralow gradient HGF-grown Zn-GeP₂ and CdGeAs₂ and their optical properties. *MRS Bulletin*, 23(07) :23–27, July 1998.
- [224] I.G. Vasilyeva, R.E. Nikolaev, and G.A. Verozubova. Nonstoichiometry of ZnGeP₂ crystals probed by static tensimetric method. *Journal of Solid State Chemistry*, 183(9) :2242–2247, September 2010.
- [225] M. V. Kabanov, Yu. M. Andreev, V. V. Badikov, and P. P. Geiko. Parametric frequency converters based on new nonlinear crystals. *Russian Physics Journal*, 46(8) :835–846, August 2003.
- [226] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, 136(3B) :B864–B871, November 1964.
- [227] W. Kohn and L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, 140(4A) :A1133–A1138, November 1965.
- [228] Arnaud Ponchel. *Champs de déformation locaux autour d'éléments d'addition en solution solide dans les alliages ordonnés TiAl+X (X= Cr, Mn, Ni, Zr, Nb). Détermination expérimentales et théoriques : application à l'étude de l'interaction soluté-dislocation*. PhD thesis, Université Paris VI, Paris, October 2001.
- [229] L Hedin and B I Lundqvist. Explicit local exchange-correlation potentials. *Journal of Physics C : Solid State Physics*, 4(14) :2064–2083, October 1971.
- [230] John P. Perdew, Koblar A. Jackson, Mark R. Pederson, D. J. Singh, and Carlos Fiolhais. Atoms, molecules, solids, and surfaces : Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Physical Review B*, 46(11) :6671–6687, September 1992.
- [231] WIEN 2k ; www.wien2k.at/reg_user/textbooks/usersguide.pdf .
- [232] Sukit Limpijumnong, Walter Lambrecht, and Benjamin Segall. Electronic structure of ZnGeP₂ : A detailed study of the band structure near the fundamental gap and its associated parameters. *Physical Review B*, 60(11) :8087–8096, September 1999.
- [233] R. Bendorius, V. D. Prochukhan, and A. Šileika. The lowest conduction band minima of a₂b₄c₂₅-type semiconductors. *Physica Status Solidi (b)*, 53(2) :745–752, October 1972.
- [234] Carmen Varea de Alvarez, Marvin Cohen, S. Kohn, Y. Petroff, and Y. Shen. Calculated and measured reflectivity of ZnGeP₂. *Physical Review B*, 10(12) :5175–5183, December 1974.
- [235] P Zapol. PhD thesis, Michigan Technological University, 1998.
- [236] Zuotao Lei, Chongqiang Zhu, Chao Xu, Baoquan Yao, and Chunhui Yang. Growth of crack-free ZnGeP₂ large single crystals for high-power mid-infrared OPO applications. *Journal of Crystal Growth*, 389 :23–29, March 2014.

Recherche et élaboration de nouveaux matériaux pour les applications laser non linéaires du moyen infrarouge

Résumé : Le moyen infrarouge (MIR) présente un fort intérêt technologique du fait de la présence de bandes de transparence de l'atmosphère dans ce domaine. En effet, elles permettent d'envisager de nombreuses applications à longue distance, telles que la détection de gaz ou le brouillage infrarouge de missiles pour la sécurité des aéronefs civils ou militaires. Les sources paramétriques optiques font partie des technologies de choix pour la génération d'impulsions laser dans ce domaine. Elles nécessitent l'emploi de cristaux non-linéaires pour convertir des signaux laser, du proche infrarouge vers le MIR, dont un état de l'art est présenté dans cette étude. AgGaGeS_4 est un candidat prometteur pour ces applications. L'élaboration de ce matériau par la technique de synthèse chimique double zone et la cristallogenèse par la technique Bridgman-Stockbarger est ici présentée. Des lingots d' AgGaGeS_4 ($\phi=28$ mm et $L=70$ mm) ont pu être obtenus. Les facteurs clés pour le développement de ces cristaux ont été mis en évidence, en particulier le contrôle de la volatilité du GeS_2 . Par ailleurs, un dispositif permettant d'améliorer la méthode de synthèse chimique, en mesurant en temps réel les variations de pression au cours du procédé, est proposé. Concernant ZnGeP_2 , matériau de référence dans ce domaine, des simulations *ab initio* ont été réalisées pour étudier l'influence de substitutions ioniques sur les propriétés de ce composé. En complément, des monocristaux de ZGP:Sn ont été élaborés et caractérisés. L'ajout d'étain a permis d'améliorer significativement la transmission optique vers $2 \mu\text{m}$, longueur d'onde de pompage de ce cristal.

Mots-clés : AgGaGeS_4 , ZnGeP_2 , optique non-linéaire, cristallogenèse, sources MIR, chimie du solide, simulations *ab initio*.

Research and processing of new materials for mid-IR laser applications

Abstract: Mid-infrared laser sources have attracted a particular attention due to their potential applications in different fields, such as remote chemical sensing or infrared counter-measures for civilian or military aircrafts safety. One way to produce such sources is the down conversion process in optical parametric oscillators using nonlinear crystals. AgGaGeS_4 is a promising candidate for these applications. The chemical synthesis and crystal growth steps of this material processing are presented in this study. Ingots with 28 mm diameter and 70 mm length were grown. The key issue of AgGaGeS_4 processing is the control of melt decomposition at high temperature due to the high volatility of GeS_2 . The influence of GeS_2 volatility on melt stoichiometry during the AgGaGeS_4 processing is outlined, and solutions to improve crystals quality by controlling this volatility are presented. Otherwise, we present the development of a device which aim to improve the chemical synthesis process by controlling the pressure variations during the chemical reaction. Main interests of this device are to study the chemical reaction which occurs during the process and control the pressure variations during the chemical reaction. Furthermore, *ab initio* calculations were performed in order to study the properties of ZnGeP_2 which is a benchmark material for mid-IR laser conversion. The effect of ionic substitution on ZnGeP_2 properties was studied. Moreover, $\text{ZnGeP}_2\text{:Sn}$ crystals were elaborated and characterized. It was demonstrated that ionic substitutions with tin allowed significantly improvements on the crystal transmission around the pump wavelength at $2.05 \mu\text{m}$.

Keywords: AgGaGeS_4 , ZnGeP_2 , nonlinear optics, crystal growth, mid-IR sources, solid state chemistry, *ab initio* calculations.